

*Postverlagsort Berlin*

# BEITRÄGE ZUR MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE

UNTER MITWIRKUNG VON

TOM. F. W. BARTH  
OSLO

W. v. ENGELHARDT  
TÜBINGEN

P. ESKOLA  
HELSINKI

HERAUSGEGEBEN VON

C. W. CORRENS  
GÖTTINGEN

7. BAND, 2. HEFT

MIT 20 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 17. MÄRZ 1960)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN • GÖTTINGEN • HEIDELBERG  
1960

*Preis DM 24.80*



## Beiträge zur Mineralogie und Petrographie

Begründet und herausgegeben 1947 von O. H. ERDMANNSDÖRFFER unter Mitwirkung von C. W. CORRENS und H. STEINMETZ als „Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“. Ab Band 1 Heft 2/3 herausgegeben von O. H. ERDMANNSDÖRFFER unter Mitwirkung von C. W. CORRENS, F. K. DRESCHER-KADEN u. H. STEINMETZ.

Redaktion ab Band 4 Heft 5 (1955): C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN, D. HOENES u. H. STEINMETZ; für Band 5 Heft 1: C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN u. H. STEINMETZ; für Band 5 Hefte 2—4: C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN, W. v. ENGELHARDT u. H. STEINMETZ.

Ab Band 6 „Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“, Berlin, Springer

---

Die „Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“ erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden vereinigt werden, und sind durch die Buchhandlungen zu beziehen.

Von jeder Arbeit werden 50 Sonderdrucke unentgeltlich geliefert, weitere gegen entsprechende Berechnung.

Der Autor erhält einen Unkostenersatz von DM 20.— für den 16seitigen Druckbogen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Bei Arbeiten aus Instituten ist eine Erklärung des Direktors oder eines Abteilungsleiters beizufügen, daß er mit der Publikation der Arbeit aus dem Institut bzw. der Abteilung einverstanden ist und den Verfasser auf die Aufnahmebedingungen aufmerksam gemacht hat.

Manuskripte und alle redaktionellen Anfragen werden erbeten an:

*Professor Dr. Tom. F. W. Barth, Mineralogisch-Geologisches Museum, Oslo 45 (Norwegen),*  
oder an

*Professor Dr. C. W. Correns, Sedimentpetrographisches Institut der Universität, (20b) Göttingen,*  
*Lotzestraße 13, oder an*

*Professor Dr. W. v. Engelhardt, Mineralogisches Institut der Universität, Tübingen, Wilhelm-*  
*straße 56, oder an*

*Professor Dr. P. Eskola, Mineralogisches Institut der Universität, Helsinki (Finnland)*

### Springer-Verlag

Heidelberg  
Neuenheimer Landstr. 28—30  
Fernsprecher 27901

Berlin-Wilmersdorf  
Heidelberger Platz 3  
Fernsprecher 830301

---

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

---

*Inhaltsverzeichnis siehe Umschlagseite 4*

Aus dem Sedimentpetrographischen Institut der Universität Göttingen

## Nontronit und Picotit aus dem Basalt des Ölberges bei Hundsangen, Westerwald

Von

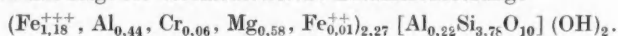
HEINRICH MARTIN KÖSTER

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 20. Oktober 1959)

### Zusammenfassung

Der Basalt des Ölberges enthält an verschiedenen Stellen bis zu faustgroße, blasenförmige Einschlüsse von Nontronit. Der Nontronit zeigt eine starke Montmorillonit- und Saponitkomponente und hat folgende stöchiometrische Zusammensetzung:



Dem Nontronit ist ein Picotit ( $\text{Mg}_{0,58}, \text{Fe}_{0,34}^{++}$ )<sub>0,92</sub> ( $\text{Al}_{1,36}, \text{Cr}_{0,64}$ )<sub>2</sub> O<sub>3,92</sub> beigemengt. Der Picotit hat die Gitterkonstante  $a_0 = 8,18 \text{ \AA}$  und das spezifische Gewicht  $\rho = 4,00 \text{ g/cm}^3$ . Die kleine Gitterkonstante und das geringe spezifische Gewicht des Picotits bestätigen, daß ein Mischkristall mit einer  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Komponente vorliegt. Der Picotit weist außerdem einen Nickelgehalt von etwa 0,1% NiO in der Analyse auf.

Neben Picotit sind in der Nontronitmasse einzelne Bronzitkriställchen vorhanden. Der Chromgehalt des Nontronits, der Chrom- und Nickelgehalt des Spinellminerals, sowie das Vorhandensein von Bronzit beweisen, daß der Nontronit im Basalt des Ölberges ein Zersetzungsprodukt von Olivinknollen ist.

Etwa 1 km westlich der Ortschaft Hundsangen im Westerwald liegt der Ölberg, ein Vorkommen von Feldspatbasalt, das durch einen Steinbruchbetrieb aufgeschlossen ist. Der Basalt des Ölberges enthält an verschiedenen Stellen bis zu faustgroße, blasenförmige Einschlüsse einer gelblichgrünen Substanz. Diese Einschlüsse werden als zersetzte Olivenknollen angesehen.

Mit bloßem Auge oder besser mit einer Lupe erkennt man in der gelblichgrünen Substanz der Einschlüsse schwarze Körnchen. Eine mikroskopische Untersuchung war erfolglos, da sich das Material als äußerst feinkristallin und sehr stark verwachsen zeigte. Die grüne Substanz und die schwarzen Körnchen wurden deshalb mit einer Pinzette, so weit möglich, getrennt und dann röntgenographisch nach dem Debye-Scherrer-Verfahren untersucht. Die grüne Substanz erwies sich dabei als Nontronit; die schwarzen Körnchen erwiesen sich als Mischkristalle aus der Spinellfamilie. Der Nontronit wurde darauf röntgenographisch mit dem Texturverfahren nach JASMUND, differentialthermoanalytisch und chemisch näher untersucht.

Der Nontronit ist ein Mineral, das zur Gruppe der Montmorin-Mineralen gehört. Die Montmorin-Mineralen sind blättchenförmige Tonminerale mit der sehr auffälligen Eigenschaft, Wasser oder organische Flüssigkeiten in ihr Kristallgitter aufnehmen zu können und dabei zu quellen. Der häufigste Vertreter dieser Mineralgruppe, der Montmorillonit, ist Hauptbestandteil der Bentonite und Bleicherden. Die wichtigsten Vertreter der Montmoriningruppe mit ihren idealen Strukturformeln sind:

Montmorillonit	$\text{Al}_2 [(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
Nontronit	$\text{Fe}_2 [(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
Saponit	$\text{Mg}_3 [(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$

Der Nontronit und der Saponit kommen am häufigsten in Hohlräumen und Klüften von basischen Gesteinen vor. Sie sollen sich dort durch Zersetzung von dunklen eisenhaltigen Mineralen bilden. Eine Anzahl derartiger Vorkommen von Nontronit sind von ROSENBUSCH und MÜGGE angegeben worden.

Eine chemische Analyse des Nontronits vom Ölberg wurde von Herrn cand. rer. nat. INGO DREIZLER<sup>1</sup> ausgeführt. Herr cand. rer. nat. FRITZ FRÖHLICH<sup>1</sup> bestimmte den Chromgehalt dieser Probe. Eine zweite Nontronitprobe des gleichen Vorkommens wurde vom Verfasser analysiert.

Bei den Analysen „Nontronit 1“ und „Nontronit 2“ handelt es sich um zwei verschiedene Proben aus dem gleichen Vorkommen. Die erste Probe wurde nach

Tabelle 1. *Analysen des Nontronits vom Ölberg bei Hundsangen, Westerwald*

	Nontronit 1		Nontronit 2		
	Gew.-%	At.-Z.	Gew.-%	Gew.-%	At.-Z.
SiO <sub>2</sub>	43,05	7168	43,86	43,10	7176
TiO <sub>2</sub>	0,45	56	0,19	0,19	24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,40	1256	2,53	2,49	488
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,87	114	0,58	0,57	76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,86	2236	19,00	18,68	2339
FeO	0,10	14	0,36	0,35	49
MnO	n. b.	—	0,18	0,18	25
MgO	4,46	1106	5,64	5,54	1374
CaO	2,92	521	5,36	5,27	936
H <sub>2</sub> O	23,93	13280	22,60	23,93	13280
	100,04		100,30	100,30	

den klassischen Methoden der Silikatanalyse untersucht. Bei der zweiten Probe wurde die Schnellanalysenmethode nach SHAPIRO u. BRANNOCK angewendet.

Die Analysenwerte beider Proben zeigen erhebliche Unterschiede. Werden die Analysen auf den gleichen Wassergehalt umgerechnet, so stimmen die SiO<sub>2</sub>-Werte völlig überein, die Werte aller anderen analysierten chemischen Bestandteile weichen voneinander ab. Diese zum Teil erheblichen Abweichungen sind nicht durch die unter-

schiedlichen Analysenmethoden bedingt, sondern zeigen die wechselnde chemische Zusammensetzung des Nontronits von verschiedenen Stellen des Basaltes.

Mit Hilfe dieser Analysen (Tabelle 1) wurde die Strukturformel des Nontronits aufgestellt. Setzt man einen vollständigen elektrostatischen Ladungsausgleich innerhalb der Schichtpakete des Nontronits voraus, so ergeben sich aus den Analysen folgende Formeln:

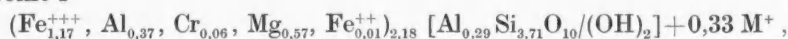
Nontronit 1 ( $\text{Fe}_{1,18}^{+++}$ ,  $\text{Al}_{0,44}$ ,  $\text{Cr}_{0,06}$ ,  $\text{Mg}_{0,58}$ ,  $\text{Fe}_{0,01}^{++}$ )<sub>2,27</sub> [ $\text{Al}_{0,22}\text{Si}_{3,78}\text{O}_{10}/(\text{OH})_2$ ]

Nontronit 2 ( $\text{Fe}_{1,28}^{+++}$ ,  $\text{Al}_{0,18}$ ,  $\text{Cr}_{0,04}$ ,  $\text{Mg}_{0,75}$ ,  $\text{Fe}_{0,03}^{++}$ ,  $\text{Mn}_{0,01}$ )<sub>2,29</sub> [ $\text{Al}_{0,08}\text{Si}_{3,92}\text{O}_{10}/(\text{OH}_2)$ ].

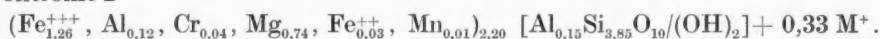
Die Anlagerung von umtauschbaren Kationen bei den Montmorin-Mineralen wird nach ROSS u. HENDRICKS durch eine negative Überschußladung erklärt, die im Mittel 0,33 Valenzanteile pro Formeleinheit der Montmorin-Mineralen beträgt. Diese negative Überschußladung beruht auf dem isomorphen Ersatz von höherwertigen Kationen durch niedrigerwertige im Gitter der Montmorin-Mineralen. Wird eine negative Überschußladung von 0,33 Valenzanteilen pro Formeleinheit berücksichtigt, so ergibt die Berechnungsweise von ROSS u. HENDRICKS folgende Strukturformeln für den Nontronit vom Ölberg:

<sup>1</sup> Mineralogisches Institut der Universität Göttingen, Göttingen, Lotzestraße 16/18.

## Nontronit 1



## Nontronit 2



Die  $\text{TiO}_2$ -Gehalte der Analysen wurden in den Strukturformeln nicht berücksichtigt. Ein Teil des  $\text{TiO}_2$  dürfte als Anatas oder Rutil vorliegen, doch war dies nicht nachweisbar.

Der Nontronit ist stark aluminium- und magnesiumhaltig und bildet damit ein Übergangsglied zum Montmorillonit und zum Saponit. Das läßt sich auch durch Vergleich seines Röntgendiagrammes (besonders anhand der 020, 040 und 060 Linien) mit den von McEWAN angegebenen Diagrammen von Nontronit, Montmorillonit und Saponit erkennen.

Die Differentialthermoanalyse (Abb. 1) zeigt, daß als Kationenbelag im Nontronit Calcium vorhanden ist. Nach den chemischen Analysen und den aufgestellten Strukturformeln müssen 0,27 bzw. 0,51 austauschbare Ca-Ionen je Formeleinheit an den Nontronit adsorbiert sein.

Der Nontronit des Ölberges zeichnet sich durch seinen sehr hohen Magnesiumgehalt und seinen Chromgehalt aus. Die Magnesiumgehalte aller bisher genauer

Tabelle 2. Röntgenaufnahmen des Nontronits vom Ölberg bei Hundsangen, Westerwald

hkl	Pulverpräparat lufttrocken		Pulverpräparat glyzerines.		Texturpräparat glyzerines.	
	d Å	I	d Å	I	d Å	I
001	15,0	10	17,7	10	17,7	10
002			8,8	3	8,85	1
020	4,54	5	4,53	4	4,53	5
005	3,06	2b	3,56	2	3,56	2
			3,00	1	2,99	1b
	2,57	3sb	2,57	3sb		
040	2,265	1				
	1,717	1	1,720	1		
	1,675	1	1,673	1		
060	1,513	5	1,514	4		
	1,305	2b	1,306	2b		
	1,259	1b	1,260	1b		

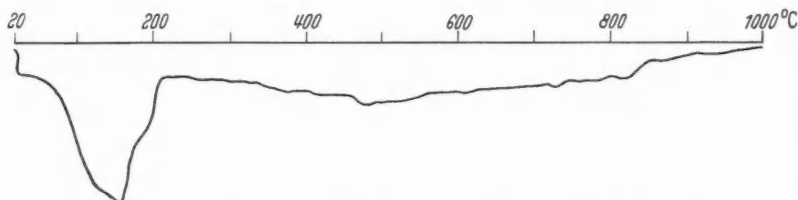


Abb. 1. DTA-Kurve des Nontronits vom Ölberg bei Hundsangen, Westerwald

untersuchten Nontronite [vgl. JASMUND(2)] sind auffallend niedrig. Ein chromhaltiger Nontronit ist noch nicht beschrieben worden. Der Chromgehalt des Nontronits läßt sich nicht durch die Beimengung der weiter unten beschriebenen Minerale Bronzit und Picotit erklären. Diese sind mengenmäßig viel zu gering. Außerdem bleibt der Picotit bei dem angewendeten chemischen Aufschlußverfahren ungelöst im Rückstand.

Der Nontronit vom Ölberg enthält als Nebengemengteil ein Spinellmineral. Dieser Spinell wird durch Flußsäure nicht angegriffen und ist daher leicht aus der Nontronitmasse zu gewinnen. Der Gewichtsanteil des Spinells an der Gesamtsubstanz beträgt rund 0,5%.

Von dem Spinellmineral wurde eine chemische Analyse angefertigt, das spezifische Gewicht bestimmt und anhand von Debye-Scherrer-Aufnahmen die Gitterkonstante  $a_0$  bestimmt.

Für die chemische Analyse wurde der Spinell in einer Ätznatronschmelze aufgeschlossen. Der Chromgehalt wurde nach der Diphenylcarbazid-Methode (THOMANN) ermittelt, die übrigen Komponenten nach SHAPIRO u. BRANNOCK bestimmt.

Mit einer Emissionsspektralaufnahme konnten außer den analysierten Hauptbestandteilen noch etwa 0,1% Ni (geschätzt) und geringere Mengen Mn und V nachgewiesen werden. Der gefundene  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ist durch den Abrieb des Achatmörser beim Zerkleinern des Spinells verursacht worden.

Tabelle 3. *Picotit vom Ölberg bei Hundsangen, Westerwald*

	Gew.-%		Gew.-%	At.-Z.
MgO	13,90	MgO	13,90	345
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	16,38	FeO	14,73	205
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	28,90	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	28,90	380
$\text{Al}_2\text{O}_3$	41,24	$\text{Al}_2\text{O}_3$	41,24	809
$\text{TiO}_2$	0,10	$\text{TiO}_2$	0,10	
$\text{SiO}_2$	1,41	$\text{SiO}_2$	1,41	
	101,93		100,28	

Tabelle 4. *Picotit vom Ölberg bei Hundsangen, Westerwald*

$hkl$	$d$ Å	Int.	$a_0$ in Å
111	4,73	1	8,19
220	2,90	3	8,20
311	2,464	10	8,17
400	2,045	4	8,18
422	1,671	1	8,18
333	1,573	5	8,17
440	1,445	7	8,18

Das spezifische Gewicht des Spinells wurde an drei Proben bestimmt.

$$\rho_1 = 4,0011 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_2 = 3,9985$$

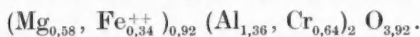
$$\rho_3 = 4,0115$$

$$\text{Mittelwert } \rho = 4,004 \text{ g/cm}^3$$

Aus Debye-Scherrer-Aufnahmen (57,3 mm Kamera,  $\text{FeK}\alpha$ - und  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) wurde die Gitterkonstante des Spinells zu  $a_0 = 8,18 \text{ \AA}$  bestimmt. Als Eichsubstanz wurde dem Spinell Flußspatpulver zugemischt.

Nach seiner chemischen Zusammensetzung muß das Spinellmineral als Picotit bezeichnet werden. In der chemischen Analyse (Tabelle 3) ist das gesamte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in FeO umgerechnet worden, trotzdem ergibt sich bei Aufstellung der Strukturformel des Picotits ein Überschuß der dreiwertigen Kationen gegenüber den zweiwertigen, wenn man die Idealformel der Spinellminerale  $\text{Me}^{++} \text{Me}_2^{+++} \text{O}_4$  zugrunde legt. Daraus darf man schließen, daß der Picotit eine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Komponente enthalten muß. Diese Schlußfolgerung wird durch das geringe spezifische Gewicht und die kleine Gitterkonstante des Picotits bestätigt.

Als Strukturformel des Picotits ergibt sich aus der chemischen Analyse:



Das Molekulargewicht beträgt nach dieser Formel  $\text{MG} = 165,7$ . Das Molekulargewicht MG, das spezifische Gewicht  $\rho$  und die Gitterkonstante  $a_0$  eines

kubisch kristallisierenden Minerals stehen über folgende Gleichung miteinander in Beziehung:

$$a^3 \cdot \rho = \frac{n \cdot MG}{N_L}.$$

Dabei bedeuten  $N_L$  die Loschmidtsche Zahl ( $6,024 \cdot 10^{23}$ ),  $n$  ist die Zahl der chemischen Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Mit Hilfe der obigen Gleichung läßt sich überprüfen, ob Strukturformel, spezifisches Gewicht und Gitterkonstante des Picotits richtig bestimmt bzw. gemessen worden sind. Es ergeben sich durch Einsetzen von je zweien der gemessenen Werte in die obige Gleichung folgende Werte für das spezifische Gewicht und die Gitterkonstante:

$$\begin{aligned}\rho_{\text{ber.}} &= 4,02 \text{ g/cm}^3, \\ a_{\text{ber.}} &= 8,19_4 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Die berechneten Werte für  $a$  und  $\rho$  stimmen mit den gemessenen Werten gut überein.

Neben dem Picotit wurden aus der Nontronitmasse mit der Flußsäurebehandlung Kriställchen eines rhombischen Pyroxens isoliert. Nach Höhe der Lichtbrechung handelt es sich um Bronzit. Eine genauere Untersuchung des Pyroxens wurde nicht durchgeführt.

Das gemeinsame Vorkommen von Nontronit, Picotit und Bronzit in Einschlüssen eines Basaltes ist bisher noch nicht beschrieben worden. Der Chromgehalt des Nontronits und der Chrom- und Nickelgehalt des Spinells bestätigen die Annahme, daß es sich bei den mit Nontronit gefüllten Einschlüssen des Basaltes vom Ölberg bei Hundsangen um zersetzte Olivinknollen handelt. Chrom und Nickel sind charakteristische Elemente, Picotit und Bronzit häufige Nebengemengteile in Olivingesteinen.

Herrn Prof. Dr. C. W. CORRENS bin ich für die Diskussion der Untersuchungsergebnisse zu Dank verpflichtet. Mein besonderer Dank gilt den Herren INGO DREIZLER und FRITZ FRÖHLICH für die Anfertigung der ersten Nontronitanalyse. Die Direktoren des Staatlichen Forschungsinstitutes für angewandte Mineralogie Regensburg, Prof. Dr. W. BORCHERT und Prof. Dr. F. HEGEMANN, haben mir in freundlicher Weise die Ausführung der zweiten Nontronit- und der Picotitanalyse in Regensburg gestattet.

### Literatur

JASMUND, K.: (1) Texturaufnahmen von blättchenförmigen Mineralen submikroskopischer Größenordnung in einer Debye-Scherrer-Kamera. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Mh. H. 3, 63—72 (1950). — (2) Die silicatischen Tonminerale, 2. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie 1955. — McEWAN, D. M. C.: IV. The montmorillonite minerals (montmorillonoids). In G. W. BRINDLEY, X-ray identification and crystal structures of clay minerals, p. 86—137. London 1951. — ROSEBUSCH, H., u. O. MÜGGE: Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. Spezieller Teil. 1927. — ROSS, C. S., and S. B. HENDRICKS: Minerals of the montmorillonite group. U.S. Geol. Surv., Prof. Pap. 205, 1—77 (1945). — SHAPIRO, L., and W. W. BRANNOCK: Rapid analysis of silicate rocks. U.S. Geol. Survey Bull. 1036-C (1956). — THOMANN, H.: Untersuchungen über die Anwendung spektralphotometrischer Verfahren zur quantitativen Analyse von Silikatgesteinen. Diplomarbeit an der Technischen Hochschule München 1959. Noch nicht im Druck erschienen.

Dr. HEINRICH MARTIN KÖSTER, Staatliches Forschungsinstitut für angewandte Mineralogie Regensburg bei der Technischen Hochschule München. Regensburg, Kumpfmühlerstr. 2



Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Köln

## Über die Verteilung und Neubildung der nichtkarbonatischen Mineralkomponenten der Oberkreide aus der Umgebung von Hannover

Von

HELMUTH SCHÖNER

Mit 12 Textabbildungen

(Eingegangen am 21. Oktober 1959)

### Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung . . . . .	76
I. Herkunft und Bemusterung des Untersuchungsmaterials . . . . .	77
II. Aufbereitung der Proben und Abtrennung der nichtkarbonatischen Komponenten . . . . .	78
III. Die Korngrößenverteilung . . . . .	79
IV. Optische und röntgenographische Untersuchungen der säureunlöslichen Rückstände . . . . .	81
1. Die qualitative Bestimmung und Beschreibung der Komponenten. . . . .	81
2. Die quantitative Untersuchung der einzelnen Fraktionen . . . . .	91
a) Die optischen Methoden S. 91. — b) Die röntgenographische Phasenanalyse S. 93	
V. Die chemischen Analysen. . . . .	96
1. Durchführung . . . . .	96
2. Auswertung und Vergleich mit der quantitativen Mineralzusammensetzung . . . . .	97
VI. Die Verteilung der Minerale . . . . .	98
Zusammenfassung . . . . .	102
Literatur . . . . .	103

### Abstract

Comparative investigations were made on the non-carbonate components of calcareous sediments of the upper chalk formation of the Hanover region.

The mineral composition of the residues insoluble in 0.5 n HCl has first been determined optically and by X-ray photographs and described. The quantitative analysis of the components contained was effected by microscopic counting using the phase contrast method up to the grain size of  $2\ \mu$  and for the clay fractions proper by X-ray phase analyses.

In addition to the minor components (feldspars, biotite, pyrite, marcasite, glauconite, heavy minerals and mikro-fossils) the residues contain quartz, muscovite, illite, montmorillonite and kaolinite.

The calcareous sediments of the upper senon formation are specially characterized by the occurrence of authigenic heulandite crystals which could be analysed and described here for the first time. Moreover secondary crystallization of quartz, turmaline and albite could be observed in all the samples analysed.

### Einleitung

Die Untersuchungen von karbonatischen Sedimenten Mitteldeutschlands, unter besonderer Berücksichtigung der säureunlöslichen Rückstände, sind in neuester Zeit besonders am Göttinger Sedimentpetrographischen Institut von CORRENS und Mitarbeitern unter Anwendung moderner Methoden durchgeführt worden. Von besonderem Interesse waren hierbei die auftretenden Tonminerale der feinsten Kornfraktionen und ihre regionale Verteilung, nicht zuletzt aber auch die authigenen Mineralbildungen im Sediment.

So konnte H. FÜCHTBAUER<sup>3</sup> (1950) in seinen Untersuchungen des Göttinger *Muschelkalkes*, der als Tonkomponente nur Illit enthält, die Mineralneubildungen von Quarz, Orthoklas und Albit mit Sicherheit nachweisen.

D. HEIM<sup>8</sup> (1957) folgte mit der Bearbeitung der mitteldeutschen *Kreideformation*, insbesondere des *Cenomans* und *Turons* vom westlichen Eggegebirgsrand, vom nordwestlichen Osning, aus der Hils.- und Sackmulde und schließlich vom Salzgittersattel. HEIM stellte fest, daß hier die Tonminerale in einer größeren Mannigfaltigkeit auftreten (Illit, Kaolinit und Montmorillonit), dagegen authigene Bildungen aber völlig fehlen.

In der vorliegenden Arbeit sind ebenfalls Kalksedimente der *Oberen Kreide* (Cenoman, Turon und Senon), entnommen aus Steinbrüchen der Umgebung von Hannover, bearbeitet worden. Qualitative Voruntersuchungen hatten gezeigt, daß der Mineralbestand, besonders durch Auftreten von Mineralneubildungen, von dem der durch HEIM beschriebenen Vorkommen abweicht.

Somit sei hier ein weiterer Beitrag zur Kenntnis der mitteldeutschen Kreide und darüber hinaus der authigenen Mineralbildungen in Kalksedimenten gegeben.

### I. Herkunft und Bemusterung des Untersuchungsmaterials

Die untersuchten Gesteinsproben der Oberkreide entstammen 2 Großaufschlüssen der Norddeutschen Portland-Cementfabriken A.G. und zwar den Steinbrüchen der Werke Wunstorf und Höver. Diese Lokalitäten (Abb. 1) sowie eine Anzahl von weiteren geringräumigen Vorkommen der Jura, der Kreide und des Tertiärs durchragen die quartäre Bedeckung der Umgebung von Hannover. Der Großabbau zur Zementfabrikation des Werkes Wunstorf (Abb. 1A) betrifft in der Hauptsache die massigen Plänerkalke des obersten Cenomans. Die Gehalte an

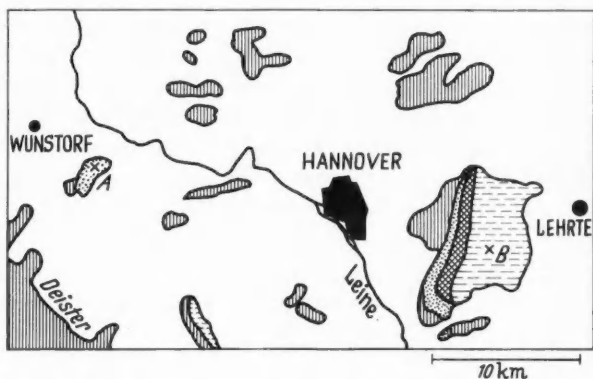


Abb. 1. Kreidevorkommen in der Umgebung von Hannover. A Cenoman/Turon-Steinbruch (Werk Wunstorf). B Ober-Senon-Steinbruch (Werk Höver)

$\text{CaCO}_3$  schwanken in den einzelnen Bänken zwischen 80 und 90%. Dagegen finden sich seltener geringmächtige Schichten von Mergel mit einem Ton-Anteil bis zu 40%. Das Gestein weist makroskopisch gesehen nur geringe Farbunterschiede (grauweiß bis graubraun) auf. In einem bestimmten Horizont wurden häufiger Einschlüsse von Markasitkonkretionen beobachtet. Da die Schichten leicht nach NW einfallen, konnten auf der ganzen Länge des Aufschlusses Proben entnommen werden, die einem Gesamtprofil von etwa 30 m entsprechen. Im westlichen Teil des Steinbruches bilden die sog. „bunten Schichten“ den Übergang vom Cenoman zum Plänerkalk des Turons. Es handelt sich hier um eine Folge von geringmächtigen Mergel- bzw. Ton-Schichten, die durch einen wechselnden Bitumengehalt hellgrau bis schwarz gefärbt sind. Der Abbau dieses Gesteins-



komplexes liefert die notwendige Ergänzung zu den  $\text{CaCO}_3$ -reichen Plänerkalken des Cenomans. Durch ihre entsprechende Mischung wird der erforderliche Gehalt an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , gemäß den Normvorschriften für die Portland-Zement-Herstellung, erreicht.

Im Steinbruch des Werkes Höver (Abb. 1 B) bieten die Mergelkalke und Kalkmergel (70—82%  $\text{CaCO}_3$ ) des Obersenons (Campan) einen Zementrohstoff, der keinerlei Zuschläge an Tonsubstanz bedarf. Die nahezu söhlig gelagerten Schichtbänke werden in einer Mächtigkeit von etwa 25 m abgebaut. Das fossilreiche Gestein — mit den Leitfossilien „*Belemnitella mucronata*“ und „*Inoceramus balticus*“ sowie zahlreichen Seeigeln und Korallenstöcken — läßt durch sein einheitliches Aussehen über das gesamte Profil keine Differenzierung zu. Jedoch ist durch das verschiedenartige Auftreten von fossilen Mikro-Organismenresten eine Unterscheidung von 2 Horizonten möglich. Da die Organismen aus nichtkarbonatischer Substanz aufgebaut sind, sollen diese an späterer Stelle im Zusammenhang mit der Mineralzusammensetzung der säureunlöslichen Rückstände beschrieben werden. Auch in den Sedimenten dieses Vorkommens wurden lokale Anreicherungen von makroskopisch sichtbarem Markasit beobachtet, der in Form von Konkretionen oder aber als Fossil-Substanz enthalten ist.

Es wurden insgesamt etwa 30 Proben entlang der angeschnittenen Profile des Cenomans und des Obersenons entnommen und durch halbquantitative Untersuchungen der nichtkarbonatischen Mineralgehalte verglichen. Hierbei zeigte sich, daß innerhalb der beiden Lokalitäten nur geringe Abweichungen in den Mengenverhältnissen des sonst einheitlichen Mineralbestandes zu erwarten sind. Für eine voll-quantitative Auswertung wurden nach der durch die Voruntersuchungen gewonnenen Übersicht, sowie unter Berücksichtigung der Tongehalte 7 Proben ausgewählt, die den gesamten Gesteinskomplex mit seinen extremen Zusammensetzungen charakterisieren.

Proben Nr.	% $\text{CaCO}_3$	Abstand in Metern von der Grenzschicht Cenoman/Turon	Proben Nr.	% $\text{CaCO}_3$	Lokale Unterteilung
Cenoman			Obersenon		
30	83,3	2	14	81,6	} Oberer Horizont
1	85,2	8	15a	81,2	
3	62,4	20	16a	70,0	
17	87,3	25			} Unterer Horizont

Die Untersuchungen über das Auftreten von authigenen Mineralbildungen wurden auch auf die vorher erwähnten Schichten des Turons ausgedehnt. Die Durchführung verlangte in jedem Falle eine vorhergehende Trennung der nichtkarbonatischen Komponenten von der Kalksubstanz. Mikroskopische Beobachtungen des geschlossenen Kornverbandes in Dünnschliffen führten zu keinem Erfolg, da die einzelnen Mineralteilchen durch ihre zu große Feinheit sich stets überlagerten und somit eine genügende optische Auflösung verhinderten.

## II. Aufbereitung der Proben und Abtrennung der nichtkarbonatischen Komponenten

Über die Abtrennung von silikatischen Bestandteilen aus karbonatischen Gesteinen sind zahlreiche Veröffentlichungen bekannt. Bei der Auflösung der

Kalksubstanz durch Säuren ergab sich das Problem, inwieweit auch die nichtkarbonatischen Komponenten, vor allem aber die Tonminerale, hierbei angegriffen bzw. zerstört werden. Untersuchungen hierzu ergaben, daß vorzugsweise Montmorillonit, Halloysit, Chlorit und Biotit weniger widerstandsfähig gegenüber Säuren sind, d. h., daß die Ionen aus dem Gitterverband leichter herausgelöst werden können. Diese Ergebnisse resultieren jedoch auf eine Einwirkung von heißer Schwefel- oder Salzsäure. Für die Auflösung der Kalksubstanz von Sedimenten ist jedoch kalte, 0,5 normale HCl in jedem Falle ausreichend. In den Arbeiten von BRINDLEY, GLAESER<sup>6</sup> und HEIM<sup>8</sup> wird darauf hingewiesen, daß die Einwirkung von Säuren dieser geringen Konzentration den Gitterzustand der Tonminerale noch nicht entscheidend beeinflußt und somit auch für spätere röntgenographische Untersuchungen unbedeutend ist. Zur Kontrolle wurde eine Phasenanalyse mit einem synthetischen Mineralgemisch, das vorher etwa 3 Std in 0,5 n HCl geschüttelt worden war, durchgeführt. Aus den zufriedenstellenden Ergebnissen (Tabelle 4) kann man schließen, daß auch die Intensitäten der für die quantitative Bestimmung herangezogenen Interferenzen im Vergleich zu den der unbehandelten Reinsubstanzen keine merkliche Veränderung erfahren haben dürften.

In neuerer Zeit sind auch Wege einer säurefreien Aufbereitung kalkiger Sedimente aufgezeigt worden. So führte nach LLOYD<sup>10</sup> und RAY, GAULT und DODD<sup>13</sup> (1957) die Anwendung von  $H^+$  und  $NH_4^+$ -Ionenaustauschern zu einem guten Erfolg. Ein Nachteil dieser Methode scheint jedoch darin zu bestehen, daß die Gesteinsprobe vorher auf eine Korngröße von 100% unter 200  $\mu$  zerkleinert werden muß. Vergleichende Untersuchungen hatten gezeigt, daß durch diese mechanische Beanspruchung die morphologische Ausbildung, besonders der in den größeren Fraktionen idiomorph vorliegenden Kristalle (authigene Bildungen) zerstört wurde. Damit kann die Methode der Säurebehandlung mindestens als gleichwertig angesehen werden und fand auch bei den hier zu untersuchenden Proben ihre Anwendung.

Entsprechend dem vorher bestimmten  $CaCO_3$ -Gehalt wurden jeweils 300–500 g des Gesteinsmusters auf eine Stückigkeit von Haselnußgröße schonend zerkleinert. Die Behandlung mit 0,5 n HCl erfolgte in 5 Liter Erlenmeyer-Kolben. Es wurde jeweils nur soviel Säure hinzugegeben, daß diese durch ständiges Umschütteln in kürzester Zeit neutralisiert werden konnte. Vor weiterer Säureeinwirkung wurde die entstandene Ton-Suspension dekantiert und über ein Membranfilter abgesaugt. Auf diese Weise konnte eine merkliche Zersetzung der Tonminerale verhindert werden. Der Prozeß wurde so oft wiederholt bis eine Entwicklung von  $CO_2$  ausblieb. Der von  $Cl^-$ -Ionen freigewaschene Rückstand wurde mit einem Pinsel zerrieben und durch 20stündiges Schütteln in 0,01 n  $NH_4OH$  dispergiert und schließlich zur späteren Feststoffbestimmung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Somit lag der nichtkarbonatische Anteil der Proben für alle folgenden Untersuchungen in einer brauchbaren Form vor.

### III. Korngrößenverteilung

Zur Untersuchung des Mineralbestands in den einzelnen Kornfraktionen wurde durch Naßsiebung der Anteil über 60  $\mu$  abgetrennt und danach eine genügende Menge der Suspension in Atterbergzylindern in die Kornklassen 60–20  $\mu$ , 20–6,3  $\mu$ , 6,3–2  $\mu$  und < 2  $\mu$  zerlegt. Die angefallenden Produkte wurden über ein Membranfilter filtriert und die Rückstände bei 60° C getrocknet sowie quantitativ ausgewertet. Bei einigen Proben wurde durch gesonderte Abschlämmung die Trennung der Fraktion < 0,63  $\mu$  durchgeführt. Von der Substanz < 2  $\mu$  wurde jeweils ein aliquoter Teil zur Herstellung von Röntgen-Texturpräparaten in Suspension gehalten.

Zur Vervollständigung der Korngrößenbestimmung auch in den feineren Bereichen  $< 2 \mu$  kam das Pipette-Verfahren nach ANDREASEN zur Anwendung. Unter Berücksichtigung der sich stets neu einstellenden Fallhöhe wird in vorherberechneten Zeitintervallen (Stokesche Gleichung) ein bestimmtes Volumen der Suspension aus gleichbleibendem Horizont abpipettiert. Die jeweilige Änderung des Feststoffgehaltes ist proportional dem Mengenanteil der entsprechenden Korngrößenspanne. Diese Methode gestattete, die Kornverteilung bis

zu einer Größe von  $0,2 \mu$  zu verfolgen.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse beider Methoden zeigte eine befriedigende Übereinstimmung. Die maximale Abweichung betrug etwa 5%.

In Abb. 2 ist die Kornverteilung einiger säureunlöslicher Rückstände aus dem Cenoman und Senon in typischen Blockdiagrammen dargestellt. Die nicht sehr bedeutenden Unterschiede sind in den meisten Fällen nicht mit der Herkunft der Proben in Beziehung zu bringen. Es wurde festgestellt, daß derartige Abweichungen schon in benachbarten Gesteinsbänken auftreten können. Eine Ausnahme bilden solche Gesteinsproben, bei denen durch eine mengenmäßig stärkere Mineralneubildung in einem begrenzten Korn-

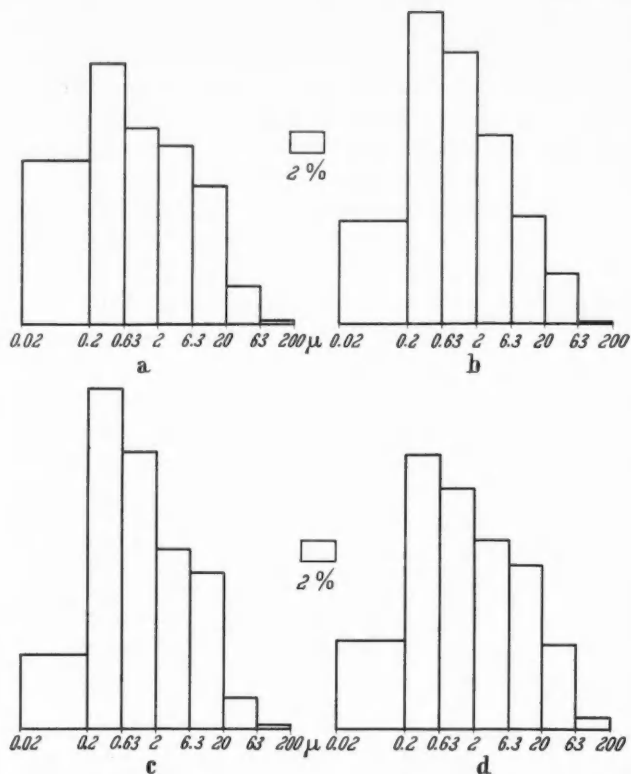


Abb. 2 a—d. Korngrößenverteilung des nichtkarbonatischen Anteils von charakteristischen Proben aus: a und b Cenoman mit 15 % bzw. 38 % und c und d Senon mit 19 % bzw. 30 % säureunlöslichem Rückstand

größenbereich der normale Kornaufbau gestört wurde. Diese Möglichkeit soll noch an anderer Stelle im Zusammenhang mit der quantitativen Mineralzusammensetzung aufgezeigt werden (Abb. 11).

Für beide Vorkommen (Cenoman und Senon) ist der große Feinkornanteil kennzeichnend. Bei allen untersuchten Proben (vgl. auch Tabelle 8) entfallen etwa 60—70% auf die Fraktion  $< 2 \mu$ . Das Maximum liegt mit 23—30% stets zwischen 0,63 und  $0,2 \mu$ . Die Kornverteilungskurve fällt zu den größeren Fraktionen hin nahezu gleichmäßig ab, wobei für den Kornanteil  $> 60 \mu$  nur noch 0,1—0,9% verbleiben.

Somit ist zu ersehen, daß für die quantitative Untersuchung der Mineralzusammensetzung der Schwerpunkt in der Bestimmung der Tonminerale liegt.

#### IV. Optische und röntgenographische Untersuchungen der säureunlöslichen Rückstände

##### 1. Die qualitative Bestimmung und Beschreibung der Komponenten

Zur mikroskopischen Übersicht des Mineralgehalts in den Fraktionen  $>20\ \mu$  wurde jeweils eine genügende Kornanzahl in Kanadabalsam eingebettet. Die nähere Bestimmung der einzelnen Komponenten machte eine vorhergehende Handsortierung unter einem Aufbereitungsmikroskop notwendig. Die angereicherten Mineralkörner konnten nun den speziellen optischen Untersuchungen zugeführt werden.

Die röntgenographische Bestimmung der eigentlichen Tonfraktionen wurde mit einer Texturkamera nach K. JASMUND<sup>9</sup> durchgeführt. Diese Methode, bei der bevorzugt die Basisinterferenzen der Tonminerale aufgezeigt werden, bringt nicht nur durch stark verkürzte Belichtungszeiten eine enorme Zeitersparnis mit sich, sondern gestattet auch, noch die geringsten Spuren zu erfassen. Zur Festlegung der Lage charakteristischer Interferenzen, besonders in größeren  $\theta$ -Bereichen, wurden die entsprechenden Intensitätsmaxima auf einem Röntgendiffraktometer mit Zählrohrgoniometer abgetastet. Außerdem wurden mit diesem Gerät Übersichtsaufnahmen der Kornfraktionen 2–6 und 6–20  $\mu$  durchgeführt.

**a) Quarz.** In allen untersuchten Proben ist Quarz der Hauptbestandteil der Kornfraktionen von 60–6  $\mu$  und ist selbst im feinsten Schlämmbereich unter 0,63  $\mu$  stets röntgenographisch noch deutlich nachweisbar. In der äußeren Erscheinung treten neben scharfkantigen Bruchstücken auch Körner mit den verschiedensten Abrundungsgraden auf. Ihre mikroskopische Durchsichtigkeit wird nur selten von anhaftenden Verunreinigungen wie Glimmerschuppen und Eisenoxydhydrat-Filmen gestört.

Im Cenoman, Turon und Senon treten bevorzugt in den Fraktionen über 20  $\mu$  scharfkantige idiomorphe Quarzkristalle auf, die zweifellos sekundärer Herkunft sind und als Mineralneubildung im Sediment angesehen werden können. Ihr Anteil an den Kornklassen ist stets kleiner als 1%. Diese Kristalle besitzen eine durchschnittliche Größe von 50–100  $\mu$  und sind meist vereinzelt, seltener aber auch zu Gruppen zusammengewachsen, zu beobachten. Die beiderseitige gute Ausbildung mit dem Prisma {1010} und den positiven und negativen Rhomboedern bevorzugt hauptsächlich den langprismatischen Habitus, jedoch sind auch Übergänge zu einem solchen vorhanden, bei dem das Prisma zugunsten der Rhomboeder stark zurücktritt. Im Zentrum der sonst klaren Kristalle sind oft sehr feine Einschlüsse zu erkennen, deren hohe Doppelbrechung auf Kalksubstanz hindeutet.

**b) Glimmer und Illit.** Außer einigen idiomorphen Biotitblättchen von schmutziggelblich bis olivgrüner Farbe, die in allen größeren Fraktionen, jedoch nur sehr vereinzelt auftreten, ist Glimmer in mikroskopisch bestimmbaren Korngrößen stets als Muskovit identifiziert worden. Die Lichtbrechung der farblosen xenomorphen Blättchen liegt für  $n_z$  bei 1,585. Durch etwa 20 Messungen wurde ein Achsenwinkel von  $2V_x = 45^\circ$  gemittelt. Während bei den röntgenographischen Untersuchungen der Fraktionen 2–6  $\mu$  das deutliche Auftreten der Interferenzen von (116) und (200) sowie die Lage der (060) bei 1,502 Å auf Muskovit hindeuten, sind die zwei erstgenannten Linien bei einer noch immer vorhandenen starken Intensität (202) bei den Fraktionen  $<2\ \mu$  nur noch schwach angedeutet und fehlen schließlich bei Präparaten  $<0,63\ \mu$  völlig. Hieraus ist zu entnehmen, daß der Glimmer zum feineren Kornbereich hin als Illit, und zwar nach der Lage der (060) bei 1,50 Å als dioktaedrischer Illit vorliegt. Die Annahme, daß letzterer als Abbauprodukt durch Verwitterung des Muskovits entstanden ist, liegt zwar nahe, jedoch konnte hierfür kein eindeutiger Beweis erbracht werden. Für die

quantitative Auswertung war eine Abgrenzung beider Minerale voneinander nicht möglich, zumal alle Übergangsstadien zu den Endstufen auftreten können. So wurde der Glimmeranteil der Fraktionen  $>2\mu$  als idealer Muskovit und der der Fraktion  $<2\mu$  als idealer Illit aufgefaßt, was dem tatsächlichen Verhältnis annähernd entsprechen dürfte.

**c) Montmorillonit.** Neben Illit ist Montmorillonit ein Hauptbestandteil aller Tonfraktionen der Proben des Cenomans und Obersenons. Die mit Glycerin getränkten Texturpräparate erbrachten jeweils den starken Basisreflex bei  $17,7\text{ \AA}$ . Die Lage der (060) deutet auch hier auf eine dioktaedrische Gitterbesetzung hin. Für die in den gröberen Kornklassen auftretenden *Aggregate* ist hauptsächlich der Montmorillonit verantwortlich. Eine Texturaufnahme eines Präparates, in dem diese durch Aussortierung angereichert waren, zeigte neben Montmorillonit noch einen Gehalt an Glimmer und Quarz. Diese Komponenten dürften miteinander derart verklebt sein, daß eine Dispersion durch 20stündiges Schütteln in  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Wasser ausblieb.

**d) Kaolinit.** Als drittes Tonmineral, wenn auch meist mengenmäßig stärker zurücktretend, tritt der Kaolinit auf. Er wurde in allen Tonfraktionen des Cenomans und des Obersenons, jedoch hier mit Ausnahme des oberen Horizonts röntgenographisch nachgewiesen. Die relativ scharfen Basislinien, sowie das Fehlen einer (02)-Bande, lassen auf eine hohe Kristallinität sowie auf eine gute Gitterordnung innerhalb der Schichtpakete schließen.

**e) Heulandit.** Von besonderem Interesse ist das Auftreten eines authigenen Zeoliths, der im Gegensatz zu allen anderen Mineralneubildungen für die quantitative Zusammensetzung der nichtkarbonatischen Rückstände von Bedeutung ist. Das als Heulandit bestimmte Mineral findet sich nur in den Mergelkalken und Kalkmergeln des Obersenons und erreicht in den Fraktionen von  $2\text{--}6,3\mu$  und  $6,3\text{--}20\mu$  einen Gehalt bis zu 30%.

Das Vorkommen von Zeolithen in nichtmetamorphen, marinen Sedimenten ist bereits von mehreren Lokalitäten beschrieben worden. Schon seit längerer Zeit sind aus den rezenten Tiefseeablagerungen, besonders aus dem roten Tiefseeton (Challenger-Expedition), idiomorphe Phillipsit-Kristalle bekannt, deren Entstehung jedoch meist mit submarinem Vulkanismus in Zusammenhang gebracht worden ist. Nach einer Zusammenfassung von L. W. PUSTOWALOFF<sup>12</sup> (1955) ist inzwischen auf weitere Vorkommen von Zeolithen in solchen Sedimenten hingewiesen worden, die mit Sicherheit keinerlei Einwirkung von Metamorphose oder magmatischen Prozessen unterworfen waren. So fand N. W. RENGARTEN Laumontit in den Unterjura-Ablagerungen des Nordkaukasus und Mordenit in den Sedimenten der oberen Kreide und des Paleogens des östlichen Uralabhangs. Außerdem wurde von E. P. JERMOLOWA (1952) authigener Natrolith beschrieben, der in nichtmetamorphen Tertiär-Ablagerungen Grusiens enthalten ist.

An dieser Stelle sei auch auf die Mineralneubildung von Analcim hingewiesen, der hinsichtlich der Genese den Zeolithen nahekommt und in Sedimenten verschiedenster Formationen in weiter Verbreitung nachgewiesen werden konnte.

Nach den bisher bekannten authigenen Zeolithen in marinen Sedimenten wie Natrolith, Phillipsit, Laumontit und Mordenit, wurde nun in den hier untersuchten Proben eine Sekundärbildung von Heulandit festgestellt. Die stets idiomorph ausgebildeten Kristalle sind tafelig nach (010) und nach der kristallo-



graphischen  $a$ -Achse gestreckt. Ihre durchschnittliche Größe ist etwa  $10\ \mu$ . Oft werden durch Verwachsungen von mehreren Einzelindividuen Aggregate gebildet, die bei der Auswertung der quantitativen Mineralzusammensetzung einen Anteil der gröberen Fraktionen darstellen. Diese Erscheinung führt zu der Annahme, daß der Heulandit im Sediment auf feinsten Klüften oder in Hohlräumen gebildet wurde. Da sich der quantitativ nicht unbedeutende Anteil dieses sekundär entstandenen Minerals, hinsichtlich der Kornverteilung der sonst detritischen, nicht-karbonatischen Komponenten nur auf einen begrenzten Größenbereich konzentriert, wird im Gesamtbild eine Anomalie auftreten, die in der Kornverteilungskurve (Abb. 11) deutlich zu erkennen ist.

Die Lichtbrechung der durchsichtig klaren Kristalle liegt annähernd bei  $n_D = 1,495$ . Durch die tafelige Ausbildung nach (010) ist die Lage der Indikatrix stets so, daß nur  $n_x$  und  $n_y$  erfaßt werden können. Die spitze Bisektrix ( $n_z$ ) ist gleich der kristallographischen  $b$ -Achse und liegt somit  $\perp$  (010). Da der Achsenwinkel für Heulandit ( $2V_z = (0^\circ) - 34^\circ - (55^\circ)$ ) klein ist und die sehr dünnen Kristallblättchen ( $< 1\ \mu$ ) keine wesentliche Vergrößerung des Gangunterschiedes bewirken, muß daher die zu beobachtende Doppelbrechung sehr gering sein. Tatsächlich erscheinen die Kristalle unter gekreuzten Nicols fast isotrop. Bei stärkster Vergrößerung wird häufig ein Zonarwachstum in Form einer Sanduhrstruktur (Abb. 3) sichtbar. Das Bild kommt dadurch zustande, daß der innere Teil des Kristalls eine geringe Doppelbrechung zeigt, während die beiden äußeren sich annähernd isotrop verhalten. Es muß also beim Wachstum in Richtung der  $a$ -Achse gegenüber der  $c$ -Achse eine Substanzänderung auftreten, die den Achsenwinkel und damit die Doppelbrechung verringert. Die für Heulandit sonst häufig auftretende Zwillingsbildung nach (100) wurde hier nicht beobachtet.

In Abb. 3 ist die morphologische Ausbildung der Heulanditkristalle idealisiert dargestellt. Als Aufstellung wurde die nach H. STRUNZ<sup>16</sup> (1956) beschriebene monokline Einheitszelle mit  $a_0 = 17,71$ ,  $b_0 = 17,84$ ,  $c_0 = 7,46$  und  $\beta = 116^\circ 20'$  gewählt. Bei dieser Strukturauffassung, die inzwischen nach U. VENTRIGLIA durch Röntgen-Strukturuntersuchungen gesichert erscheint, werden hinsichtlich der pseudorhombischen Aufstellung mit  $\beta = 91,5^\circ$  (s. auch E. W. TRÖGER: Tabellen zur optischen Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale) die Flächen wie folgt neu bezeichnet: (101)  $\rightarrow$  (001), (010)  $\rightarrow$  (010), (001)  $\rightarrow$  (100).

Da die außerordentlich kleinen Kristalle eine voll befriedigende Identifizierung durch optische Methoden nicht zuließen, wurden die Röntgendiagramme von Goniometeraufnahmen der Fraktionen hinzugezogen, in denen der Heulandit stark angereichert war (etwa 30%). Als Vergleichswerte für die charakteristischen Linien standen die Gitterabstände zweier Debye-Scherrer-Aufnahmen von H. STRUNZ<sup>16</sup> und aus der A.S.T.M.-Röntgenkartei (Heulandit, Fassatal/Tirol) zur Verfügung. Da beide Angaben, speziell im Kleinwinkelbereich, bedeutende Unterschiede zeigten, wurden von klassischen Heulanditvorkommen reine Substanzen von Einkristallen für Goniometeraufnahmen ausgewählt: Taigarhorn/Island, West Patterson/New Jersey, Dris la Palle, Fassatal/Tirol.

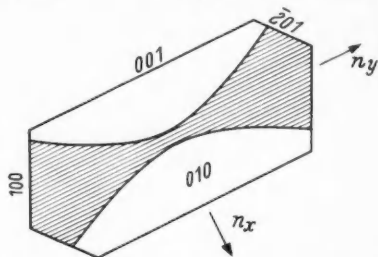


Abb. 3. Authigener Heulandit-Kristall, tafelig nach (010) mit Sanduhrstruktur

Tabelle 1. Vergleich der ermittelten Gitterabstände ( $d\text{\AA}$ ) von Heulanditkristallen verschiedener Herkunft (3—5) mit Angaben aus der Literatur (1—2) und den bei Röntgendiagrammen von Ober-senonproben ersichtlichen Werten

1. STRUNZ		2. Fassatal A.S.T.M.		3. Fassatal Tirol	4. Taigarhorn Island	5. Patterson N. Jersey	3—5	6. O.-Senon bei Höver
$d$	$I$	$d$	$I$	$d$	$d$	$d$	$I$	$d$
9,2126	6	9,8	80	9,006	8,938	8,912	70	8,92
		8,5	80					
7,8998	6	7,8	20	7,901	7,910	7,916	30	7,91
6,8098	6	6,7	40	6,798	6,777	6,767	20	6,78
				6,648	6,644	6,628	15	
5,1552	7	5,2	60	5,262	5,249	5,255	20	
4,6707	3			5,104	5,100	5,106	40	5,10
4,3532	1	4,45	40	4,661	4,646	4,642	30	4,64
				4,362	4,352	4,372	20	
3,9342	10	3,98	100	3,967	3,965	3,961	100	3,96
				3,923	3,901	3,892	10	3,91
				3,839	3,830	3,833	10	
				3,707	3,702	3,707	20	
		3,47	60	3,557	3,549	3,566	20	
				3,425	3,421	3,424	50	
3,3759	6			3,391	3,395	3,398	10	
				3,316	3,312	3,324	20	
3,1644	4			3,175	3,174	3,176	30	
		3,13	60	3,137	3,127	3,119	20	
				3,079	3,077	3,071	10	
2,9402	8	2,95	80	2,980	2,970	2,954	70	2,96
2,7968	5	2,81	60	2,802	2,798	2,799	40	2,79
2,6827	2	2,73	40	2,736	2,734	2,734	20	

In Tabelle 1 sind die Auswertungen dieser 3 Röntgendiagramme zusammen mit den weiter oben erwähnten Angaben zusammengestellt. Außerdem sind diejenigen Linien des Heulandits aufgeführt, die mit Sicherheit aus den Aufnahmen der hier zu untersuchenden Tonfraktionen zu entnehmen sind. Ihre gute Übereinstimmung erhärtet somit den mikroskopischen Befund.

Bei den der A.S.T.M.-Kartei entnommenen  $d$ -Werten sind an Stelle der reellen 9 Å-Interferenz zwei mit 9,8 Å und 8,5 Å aufgeführt. Diese hier vorliegende Linienspaltung dürfte auf einen Textureffekt zurückzuführen sein, der durch die ausgezeichnete Spaltbarkeit des Heulandits nach (010) und der dadurch möglichen Orientierung der Kristallblättchen im Präparat hervorgerufen wird. Diese Erscheinung ist bei Debye-Scherrer-Aufnahmen von glimmerähnlichen Mineralen schon häufig beobachtet worden.

Auch bei den hier durchgeführten Aufnahmen mittels Zählrohrgoniometer mußte eine Textur verhindert werden, damit die wahren Intensitäten der einzelnen Interferenzen aufgezeigt wurden. Demzufolge wurden die Substanzen nach Vermahlung bei 6  $\mu$  abgeschlämmt und zur Herstellung der ebenen Präparate mit Korkmehl im Volumenverhältnis 1:1 vermengt. Diese Methode wurde auch bei allen Präparaten für die quantitative Phasenanalyse angewandt und wird noch an späterer Stelle diskutiert.

f) **Feldspat.** Als untergeordnete Komponenten mit einem Gehalt von weit weniger als 1% des Gesamtückstandes sind Vertreter dieser Mineralgruppe erwartungsgemäß in allen Proben, vorzugsweise in den gröberen Fraktionen, vorhanden. Neben den detritischen Bruchstücken, die fast nie Abrundungserscheinungen zeigen, finden sich aber idiomorphe, klare Kristalle, deren

Auftreten besonderes Augenmerk zuteil wurde. Diese Kristalle, die ebenfalls authigener Natur sind und als Albit bestimmt wurden, treten nur so vereinzelt auf ( $<0,01\%$ ), daß sie sehr leicht hätten übersehen werden können. Trotzdem ließen sie sich in allen Proben des Cenomans, Turons und O.-Senons nachweisen.

**Kali-Feldspat.** Von den Kalifeldspäten, die durch eine geeignete Einbettungsflüssigkeit ( $n_D = 1,53$ ) von den Plagioklasen zu unterscheiden waren, wurden die meisten als Orthoklas bestimmt. Die Ausmessung von etwa 20 Körnern auf dem U-Tisch ergab einen durchschnittlichen Achsenwinkel von  $2 V_x = 43^\circ$ . Nicht selten jedoch wurden auch Mikroklin und Mikroklin-Perthit beobachtet, erkenntlich an der gut ausgebildeten Gitterlamellierung. Neben diesen nichtgerundeten Bruchstücken wurden aus den Fraktionen  $> 60 \mu$  des Obersenons insgesamt 3 Kristalle herauspräpariert, deren morphologische Ausbildung in Abb. 4 dargestellt ist. Es handelt sich um hochsymmetrische Karlsbader Zwillinge, deren Einzelindividuen nach der  $a$ -Achse gestreckt und tafelig nach (010) sind. Ihre Größe ist einheitlich etwa  $150 \mu$ , wobei die Dicke der Plättchen auf max.  $5 \mu$  geschätzt wird. Die Lichtbrechung entspricht einem nicht ganz Na freien Orthoklas:

$$n_x = 1,520$$

$$n_y = 1,524.$$

Die Auslöschungsschiefe für X auf (010) gegen die Spur von (001) beträgt  $8,5^\circ$ . Da die stumpfe Bisektrix in Richtung der Mikroskopachse liegt, ließ sich der Achsenwinkel nicht bestimmen.

Die vorhandenen Daten, sowie die Art der morphologischen Ausbildung dürften jedoch für eine Identifizierung als „Orthoklas“ ausreichen. Ob diese Zwillinge nun als Neubildungen angesehen werden können ist nicht zu entscheiden. Einschlüsse von Kalkmaterial oder andere Merkmale, die authigene Minerale charakterisieren, wurden nicht beobachtet. Es scheint jedoch unwahrscheinlich, daß diese zarten Kristallgebilde beim Transport sowie bei der Sedimentation von Beschädigungen verschont geblieben wären. Außerdem spricht die allseitige Flächenausbildung für ein freies Wachstum.

**Plagioklase.** Wie bei den Kali-Feldspäten, so sind auch bei den Plagioklasen niemals sekundäre Umwachsungen von detritischen Kernen beobachtet worden. Die nur selten abgerundeten Körner bewegen sich in ihrer Zusammensetzung von Albit bis Oligoklas ( $2 V_z = 80-95^\circ$ ) und zeigen polysynthetische Zwillinglamellen.

In allen Proben, ausschließlich in den Fraktionen  $> 60 \mu$ , finden sich die bereits erwähnten Albitkristalle, die besonders durch ihre Verzwillingung und der dadurch bedingten Morphologie als authigene Bildungen bekannt sind. Schon 1865 wurden von G. Rose<sup>14</sup> derartige Kristalle, die in den Trias-Ablagerungen der Savoyer Alpen enthalten sind, als Roc-Tourné-Vierlinge beschrieben. Seitdem sind von vielen Fundpunkten, zerstreut über die ganze Erdkugel, ihre Gegenwart

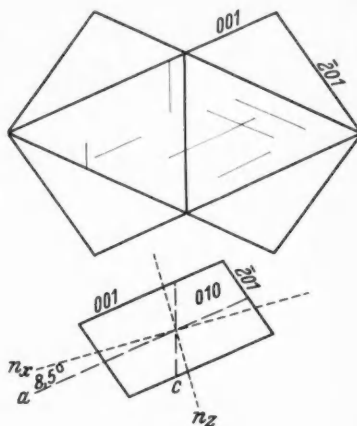


Abb. 4. Orthoklas (Karlsbader Zwilling) im O.-Senon



in den Kalk-Sedimentserien nachgewiesen worden. Als einer von vielen ist besonders H. FÜCHTBAUER<sup>3-5</sup> zu erwähnen, der diese Albite in Kreidekalken von Zweizinnen (Kanton Bern), in bituminösen Kalksteinen des unteren Valangien von St. Maurice (Wallis), sowie im Göttinger Muschelkalk und schließlich in den Stinkschiefern des norddeutschen Zechsteins fand. FÜCHTBAUER studierte genau die Verhältnisse der Zwillingsbildung und stellte sogar eine eigene Optik dieser niedrigst-thermal gebildeten Kristalle fest.

Von den vorliegenden Kreide-Sedimenten konnten etwa 30 Kristalle herauspräpariert werden. Die zunächst durchgeführten Untersuchungen bestätigten im wesentlichen die Angaben FÜCHTBAUERS. Darüber hinaus konnten einige neue Beobachtungen über die Morphologie der neugebildeten Kristalle gemacht werden. So sind auch hier rein morphologisch 2 Typen zu unterscheiden und zwar:

I. Periklintyp, tafelig nach (001)

II. Albittyp, tafelig nach (010).

Der Periklintyp (Abb. 5b) ist stets dominierend. Nicht selten wurde neben der streng tafeligen Ausbildung aber auch eine solche beobachtet, bei der das Wachstum der Flächen in der Zone [001] in Richtung der Zonenachse vergrößert war (Abb. 5a). An den durchschnittlich 200  $\mu$  großen Kristallen wurden unter dem Mikroskop durch Vertikal-Einstellung mittels U-Tisch folgende Flächen innerhalb der Zwillingsgesetze bestimmt:

$$\{001\} \quad \{\bar{1}12\} \quad \{\bar{1}11\} \quad \{010\} \quad \{130\} \\ \{130\} \quad \{\bar{1}10\} \quad \text{und} \quad \{02\bar{1}\}.$$

Die dem Albittyp entsprechenden Kristalle (Abb. 6) sind zwischen 150 und 200  $\mu$  groß. Die sichtbaren Kanten lassen auf eine ganz ähnliche Flächenkombination wie

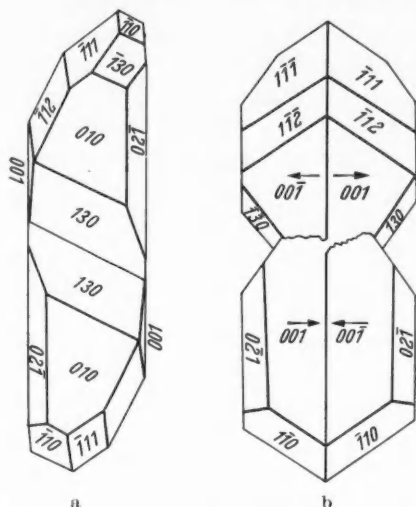


Abb. 5a u. b. Authigener Albit, Typ I, tafelig nach (001). a Proj.  $\perp$  (010), b Proj.  $\perp$  (001) — (001̄)

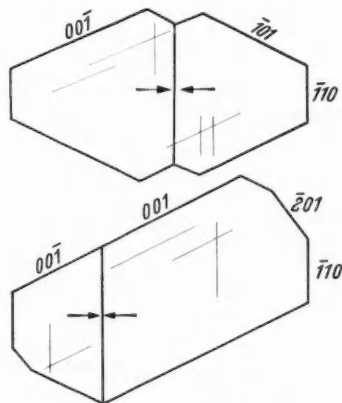


Abb. 6. Authigener Albit Typ II, tafelig nach (010)

beim Periklintyp schließen. Auch hier ist die für die Art der Verzwillingung charakteristische Kerbe wie bei Typ I, gebildet durch die Flächen (130) der aneinanderstoßenden Individuen, vorhanden. Daraus ist zu entnehmen, daß beide Typen, trotz ihres grundverschiedenen Habitus, denselben Zwillingsgesetzen unterworfen sind. Da die Kristalle vom Typ II gegenüber denen des Typ I meist kleiner sind, nimmt FÜCHTBAUER eine zunächst langsamere, dann aber schnellere Substanzanlagerung an die Flächen {010} an.

Die Lichtbrechung, gemessen an etwa 15 Kristallen, wurde nach der Immersionsmethode statistisch für die äußersten Extreme wie folgt festgelegt:

$$n'_x = 1,528 \quad n'_z = 1,538$$

Die gemittelten Auslöschungsschiefen betrugen:

$$\begin{aligned} \text{auf } (001) \text{ gegen } (010) &= 4^\circ \\ \text{auf } (010) \text{ gegen } (001) &= 19,5^\circ \\ \text{max. in } [010] \text{ gegen } (010) &= 14,5^\circ. \end{aligned}$$

Während diese Daten mit denen der magmatisch gebildeten Albite gut übereinstimmen, ist der Achsenwinkel bei authigenen Albiten stets um  $5\text{--}15^\circ$  höher. FÜCHTBAUER gibt einen Streubereich von  $2V_z = 80^\circ\text{--}105^\circ$  an. Diese Abweichung, die als Kriterium für diese niedrigst-thermalen Bildungen angesehen werden kann, wurde auch hier beobachtet. Von 10 Messungen, die zwar nur bei Kristallen vom Typ II durchführbar waren, lagen alle Werte zwischen  $2V_z = 84^\circ$  und  $85^\circ$ . (Für magmatische Tieftemperatur-Albite wird ein Achsenwinkel von  $2V_z = 75^\circ$  angegeben.)

Die Verzwillingung ist rein morphologisch schon durch die erwähnten Kerben (130-Flächen), sowie durch die Art der Abwinkelung der Basisflächen  $\{001\}$  gegeneinander (s. Abb. 5a) weitgehend gekennzeichnet. Bei der Beobachtung unter gekreuzten Nicols werden durch Überkreuzauslöschung in der Regel 4 Teilindividuen sichtbar, die durch eine meist scharfe Fläche nach (010) sowie durch eine sehr un-

regelmäßige mit genereller Richtung nach (100) voneinander getrennt sind. Hätten die jeweils gegenüberliegenden Teile eine vollkommen gleiche Orientierung, was auch eine Parallelität aller Kanten (001):(010) bedingt, so wäre eine etwas ungewöhnliche Verzwillingung von 2 Individuen nach dem Albitgesetz mit Durchkreuzung gegeben. FÜCHTBAUER machte jedoch die Beobachtung, daß die durch Kanten voneinander getrennten Teile — wenn die unregelmäßige Trennlinie in Richtung (100) den ganzen Kristall durchzieht —, um einen geringen Winkelbetrag von max.  $2^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Hieraus leitete er ab, daß neben dem

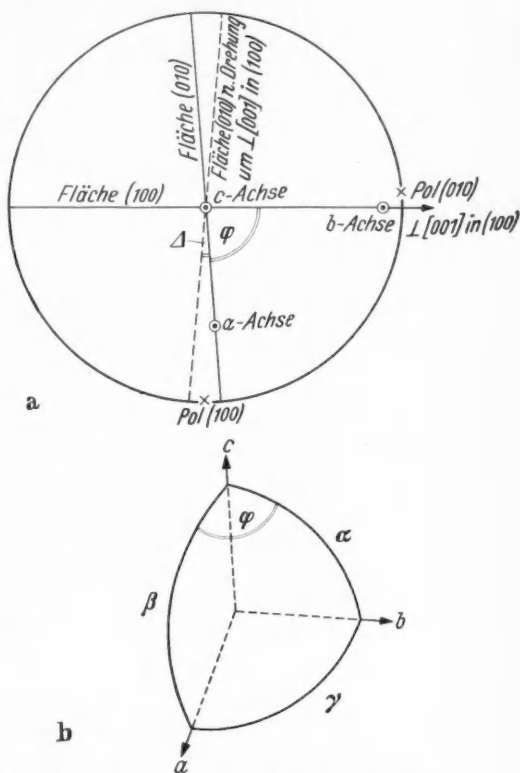


Abb. 7a u. b. a Symmetrieverhältnisse des Albits bei der Verzwillingung nach dem X-Karlsbader Gesetz. Proj.  $\perp [001]$ . Zur besseren Übersicht ist die Verdrehung der Fläche (010) übertrieben. Der Winkel  $\varphi$  ist in Wirklichkeit nahezu  $90^\circ$  (berechnet  $89^\circ 32'$ ). b Winkelverhältnisse im triklinen Achsenkreuz. Die gemeinsamen Großkreise der Achsenaustrittspunkte  $c/b$  und  $c/a$  schneiden sich unter dem gesuchten Winkel  $\varphi$

Albitgesetz noch das X-Karlsbader Gesetz wirksam ist, das eine Drehung  $\perp [001]$  in (100) (Kantennormalengesetz) bedingt. Bei den hier untersuchten Kristallen wurden neben Verdrehungen sogar bis zu  $5^\circ$  auch andere Verwachsungsmöglichkeiten beobachtet (Abb. 8), die an späterer Stelle noch beschrieben werden sollen.

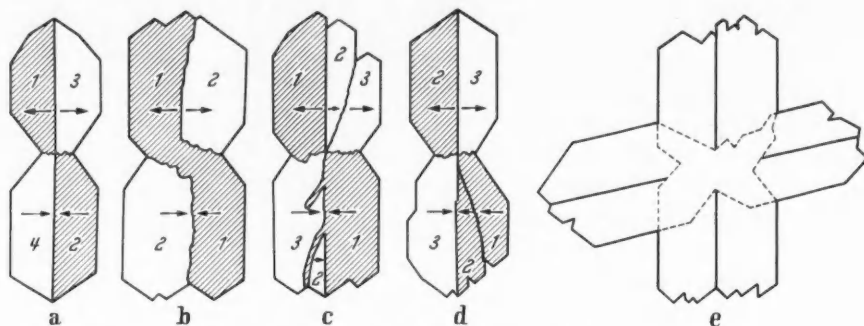


Abb. 8. Typische Albit-Verzwillingungen Typ I aus den Kalksedimenten der Oberkreide

Die theoretische Größe der Verdrehung ( $\Delta$ ) ist von dem Winkel ( $\varphi$ ) abhängig, der von den Flächen (100) und (010) eingeschlossen wird (Abb. 7a),

$$\Delta = 2(90 - \varphi)$$

und ist von FÜCHTBAUER bei einer Verwachsung nach (100) mit  $\Delta = 50'$  angegeben. Dieser Wert wurde durch Berechnung mit Hilfe der neuesten Gitterkonstanten

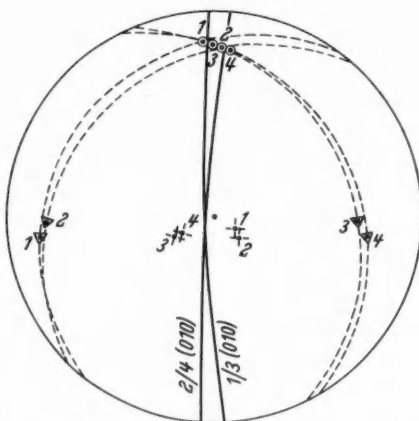


Abb. 9. Lage der Indikatrix für Albit bei Verzwillingung nach dem Albit- und X-Karlsbader Gesetz.

$$\odot = n_x; \div = n_y; \triangle = n_z$$

nach W. F. COLE, H. SÖRUM und W. H. TAYLOR (STRUNZ: Mineralogische Tabellen) überprüft. Aus den Größen:

$$\alpha = 94^\circ 13,5'$$

$$\beta = 116^\circ 31'$$

$$\text{und } \gamma = 87^\circ 42,5'$$

ergibt sich der Winkel  $\varphi$  aus dem sphärischen Dreieck (Abb. 7b). Der berechnete Wert für  $\varphi = 89^\circ 32'$  entspricht demnach einer Verdrehung der Flächen (010) von

$\Delta = 56'$ . Schon bei geringen Abweichungen der Gitterkonstanten könnte sich jedoch dieser Wert entsprechend erhöhen. So resultiert aus den Angaben KLOCK-MANNs „Lehrbuch der Mineralogie“ (1954) mit  $\alpha = 94^\circ 36'$ ,  $\beta = 116^\circ 38'$ ,  $\gamma = 87^\circ 0'$  eine Verdrehung von  $2^\circ 6'$ .

Da häufiger auch größere Winkel gemessen wurden, muß in Frage gestellt werden, ob das X-Karlsbader Gesetz immer streng erfüllt wird, zumal die Verwachsung nach (100), bedingt durch das Albitgesetz, stets nur für zwei der aneinanderstoßenden Individuen erfolgen kann.

In Abb. 8 sind einige Formen des Typ I der in den Kreide-Sedimenten enthaltenen authigenen Albitkristalle dargestellt. Gewöhnlich sind 4 Individuen miteinander verwachsen, von denen je zwei durch eine scharfe Grenze gekennzeichnet nach dem Albitgesetz verzwilligt sind (Abb. 8a). Die Kanten  $\{001\}:\{010\}$  von 1 und 3, sowie 2 und 4 verlaufen parallel (die Zahlen geben die Reihenfolge der Individuen an, die beim Drehen des Mikroskoptisches nacheinander Dunkelstellung zeigen). Die Verdrehung ( $0-5^\circ$ ) der  $\{010\}$  Flächen von 1 und 4 bzw. 2 und 3 in Richtung der Zonenachse  $[001]$  ist auch aus den stereographischen Projektionen der optischen Symmetrieverhältnisse der einzelnen Individuen zu ersehen (Abb. 9). Die Symmetrieebene der dem Albitgesetz entsprechenden optischen Richtungen ( $n_x, n_y, n_z$ ) kennzeichnet die Lage der Fläche (010). Abb. 8b zeigt einen Kristall, bei dem die jeweils gegenüberliegenden Teile optisch gleichorientiert sind. Die Kanten von 1 und 2 sind gegeneinander um  $2,5^\circ$  verdreht, wodurch das Albitgesetz hinfällig wird. Das zeigt auch die unregelmäßige Verwachsungsnaht der nebeneinanderliegenden Individuen. In Abb. 8c und d sind Beispiele dargestellt, bei denen die Verwachsungsmöglichkeiten von a und b kombiniert sind. Hier können sogar bis zu 6 Individuen auftreten, von denen jeweils zwei die gleiche optische Orientierung zeigen. Neben dem X-Karlsbader Gesetz wird stets auch das Albitgesetz wirksam. Als eine ausgefallene Variante wurde schließlich noch ein Gebilde beobachtet, bei dem zwei normale Zwillinge durchkreuzt waren (Abb. 8e).

g) **Glaukonit.** Wie in fast allen marinen Sedimenten so ist auch hier Glaukonit, wenn auch in unbedeutenden Mengen, vorzugsweise in den größeren Fraktionen enthalten. Für die kugeligen Aggregate von einer Größe zwischen 20 und 200  $\mu$  wurde eine Lichtbrechung von  $n_D = 1,61$  bestimmt. Abdruckerscheinungen an der Oberfläche deuten auf ihr Vorkommen als Kerne von Foraminiferen hin. Eine Röntgenaufnahme einer angereicherten Fraktion  $> 60 \mu$  des O.-Senons (Probe 16a), die ausnahmsweise etwa 40 % Glaukonit enthält, zeigte die charakteristischen Interferenzen. Sie entsprechen in ihrer Lage einem Röntgendiagramm des unvollständigen Glimmers, jedoch sind die Intensitäten weit schwächer und die Linien stark verbreitet.

h) **Opake Minerale.** Neben vereinzelten detritischen Körnern von Limonit, Magnetit, Eisenglanz und kohligter Substanz erwies sich der opake Anteil als Markasit und Pyrit. *Markasit* kommt als für Sedimente bekannte Kugelkristallite vor und wurde noch bis zu Größen von 10  $\mu$  beobachtet. Vornehmlich in den größeren Fraktionen treten idiomorphe *Pyrit*kristalle auf, deren Tracht mit der Kombination  $\{100\}$  und  $\{111\}$  für eine niedrig-thermale Bildung spricht. Andere Kristalle mit  $\{210\}$  lagen bereits als Pseudomorphosen von Limonit nach Pyrit vor.

i) **Schwerminerale.** Als wichtigster Vertreter der Fraktionen  $20-60\mu$  und  $> 60\mu$  ist *Turmalin* zu nennen. Mit Ausnahme von einigen abgerundeten Körnern ist seine Ausbildung stets idiomorph und durch äußerst scharfe Kanten gekennzeichnet. Bei den langprismatischen Kristallen ist neben einer einseitigen Endflächenausbildung auch eine beidseitige zu beobachten. Die Lichtbrechung für  $n_o = 1,672$  ( $\Delta = 0,029$ ) sowie der Pleochroismus (von schmutzig-olivgrün nach graugelb) kommt einer Zusammensetzung des „Schörls“ nahe. Einschlüsse von wahrscheinlich toniger Substanz sind nicht selten.

Der Turmalinisationsprozeß in Sedimenten, der noch unlängst ein Beweis für eine Einwirkung magmatogener Faktoren darstellte, kann heute für viele Vorkommen als rein authigen angesehen werden. Beobachtungen an gut ausgebildeten Kristallen von verschiedenen Punkten der Erde und aus Sedimentserien von verschiedenem geologischen Zeitalter lassen diesen Schluß zu. Neben den üblichen typischen Merkmalen wie das Vorhandensein von Einschlüssen kohligen und tonigen Materials, sowie die Regenerationerscheinungen an abgerollten klastischen Turmalinkörnern, fand Z. N. PITKOWSKAJA [zit. i. <sup>12</sup>] feinste prismatische Kristalle, die bei detritischen Körnern desselben Minerals stets mit einem polaren Ende aufgewachsen waren. Da hauptsächlich wegen des Borgehaltes die Entstehung von Turmalin nur durch magmatische Vorgänge gedeutet wurde, sei darauf hingewiesen, daß V. M. GOLDSCHMIDT in seinen geochemischen Untersuchungen einen üblichen Borgehalt in den Sedimentgesteinen feststellte, der für die Bildung bedeutender Mengen von Turmalin genügt. Gewisse Bedenken wegen der Temperaturbedingungen für ein sonst pegmatitisch-pneumatolytisches Mineral werden durch die gelungene Hydrothermal-Synthese des Turmalins von M.C. MICHEL-LEVY<sup>11</sup> (1953) zerstreut.

Zu den feineren Fraktionen hin wird Turmalin mehr und mehr von *Anatas* abgelöst. Hier finden sich Körner mit den typisch rundlich-warzenförmigen Formen. Als weitere Schwerminerale, jedoch weit vereinzelter auftretend, wurden bestimmt: *Zirkon*, stark verrollt, jedoch mit gut ausgebildeten Dipyramiden, *Rutil*, nicht selten als idiomorphe Knie-Zwillinge, und schließlich *Apatit*, *Epidot* und grüne *Hornblende*.

k) **Organismenreste.** Die Fraktionen  $> 60\mu$  bestehen überwiegend aus kieseligen Schalen und Resten ehemaliger Organismen. Die Herkunft dieser Mikrofossilien sowie die Beschaffenheit ihrer Substanz bieten eine gute Unterscheidungsmöglichkeit der zeitlich verschiedenen Sedimentationsfolgen innerhalb der Oberen Kreide.

Die Fraktionen des obersten *Cenomans* enthalten ausschließlich agglutinierende Foraminiferen, deren Schalen hauptsächlich aus feinsten, verzahnten Quarzbruchstücken aufgebaut sind. Der mangelhafte Zustand machte meist nur die Ermittlung der Gattung bzw. der Familie möglich:

<i>Cornuspira</i> sp.	<i>Hyperammina elongata</i>
<i>Quinqueloculina</i> sp.	Astrorhiziden
<i>Spiroloculina</i> sp.	Rhizamminiden.

Die Kalkmergel aus dem oberen Horizont des *Obersenons* sind gekennzeichnet durch häufiges Auftreten von Kieselschwamm-Gerüsten, deren Nadeln den Hauptanteil der Fraktionen  $> 60\mu$  bilden. Ihre Substanz wurde als Opal bestimmt. Eine Röntgenaufnahme zeigte zwei breite Banden mit gut ausgebildeten Maxima und

zwar eine starke Doppellinie mit 4,24 und 4,09 Å und eine schwache mit 2,49 Å. Der innere Achsenkanal der Nadeln war nicht selten mit Glaukonit gefüllt. Neben den Schwammnadeln von:

Lithistiden

Hexactinelliden

und Tetractinelliden

wurden noch folgende Foraminiferen beobachtet:

Saccaminiden

Hyperamminiden

Globigerinen (*Globigerina bulloides*)

Gümbelina globulosa

Dentalina sp.

Nodosaria sp.

Cassidulina sp.

Sphaeroidina sp.

und Textularia sp.

In den Fraktionen des unteren Horizonts (O.-Senon), die schon durch ihren hohen Gehalt an Glaukonit (bis zu 40 %) von den anderen abweichen, finden sich überwiegend Schwammskleren von Hexactinelliden und Monactinelliden. Das röntgenographische und optische Verhalten ihrer Substanz entspricht dem Tief-Quarz. Unter dem Mikroskop bei gekreuzten Nicols wird eine einheitliche, wenn auch ondulöse Auslöschung der Individuen sichtbar. Neben diesen Schwammrelikten treten wiederum opalige Foraminiferen vor allem der Familien Saccaminidae und Globigerinidae auf.

## 2. Die quantitative Untersuchung der einzelnen Fraktionen

**a) Die optischen Methoden.** Eine entscheidend wichtige Vorarbeit für eine brauchbare quantitative Auszählung von Mineralgemischen unter dem Mikroskop ist die Herstellung von Körner-Präparaten. Da die einzelnen Komponenten mit ihren unterschiedlichen spezifischen Gewichten und vor allem aber durch die Verschiedenheit ihrer äußeren Ausbildung zur Differenzierung neigen, muß darauf geachtet werden, daß im Präparat eine statistische Verteilung vorliegt, die an jeder Stelle der wahren Kornzusammensetzung entspricht. Das gilt besonders für Kornklassen  $< 60 \mu$ , da hierbei die Auszählung von insgesamt 600—700 Körnern nicht mehr das ganze Präparat erfaßt.

Das Problem ist hier in befriedigender Weise durch Sedimentation der Körner auf Objektträgern gelöst worden. Zu diesem Zwecke wurde eine kleine Menge der Substanz, die vorher gut gemischt worden war, in Wasser aufgeschüttelt. Hiervon wurden jeweils einige Tropfen auf einen Objektträger gebracht. Durch ständiges Bewegen der Flüssigkeit ist ein merkliches Absinken der Körner verhindert worden. Die Verdünnung wurde so gewählt, daß nach der Abtrocknung des Wassers die Körner möglichst dicht, jedoch nicht übereinandergelagert über die ganze Fläche verteilt waren. Die Zugabe der Immersionsflüssigkeit erfolgte stets nach der Abdeckung des Präparates, wodurch die Lage der einzelnen leicht anhaftenden Körner weitgehend unverändert blieb. Vergleichende Auszählungen von etwa 700 Körnern verschiedener Präparate des gleichen Materials ergaben Unterschiede bis maximal nur 8%.



Die Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung der Fraktionen verlangte für die Auszählung jeweils die Anwendung von verschiedenen Immersionsflüssigkeiten nacheinander. Die hier benutzten Mischungen von Ölen hatten den Vorteil, daß die Brechungsexponenten sich während der Untersuchungsdauer eines Präparates nicht veränderten.

Die Auszählung der Fraktionen  $> 60 \mu$  und  $60-20 \mu$  erfolgte nach folgendem Schema:

Flüssigkeit I. Mischung Nelkenöl/Zimtöl.  $n_D = 1,548$ .

- $n_{\text{Korn}} = n_{\text{Flüssigkeit}}$  : Quarz, agglutinierende Foraminiferen.  
 $n_{\text{Korn}} > n_{\text{Flüssigkeit}}$  : Glimmer, Glaukonit, Schwerminerale, Aggregate.  
 $n_{\text{Korn}} < n_{\text{Flüssigkeit}}$  :  $\Sigma$  Feldspäte.  
 $n_{\text{Korn}} \ll n_{\text{Flüssigkeit}}$  : Heulandit, opalige Substanz.

Die äußere Form, typische morphologische Merkmale und Eigenfarbe sowie die verschiedentliche Kontrolle durch Kreuzung der Nicols und Einstellung von konoskopischen Bildern, gestattete eine einwandfreie Unterscheidungsmöglichkeit. Eine Trennung innerhalb der Feldspäte wurde an einem zweiten Präparat durchgeführt.

Flüssigkeit II. Mischung Nelkenöl/Zedernholzöl.  $n_D = 1,527$ .

- $n_{\text{Korn}} \approx n_{\text{Flüssigkeit}}$  : Orthoklas, Mikroklin.  
 $n_{\text{Korn}} \ll n_{\text{Flüssigkeit}}$  : Heulandit, opalige Substanz.  
 $n_{\text{Korn}} > n_{\text{Flüssigkeit}}$  : übrige Komponenten.

Bei der Untersuchung der Fraktionen  $20-6,3 \mu$  brachte die Anwendung des Phasenkontrastverfahrens durch die auftretenden Farbeffekte neben der normalen orthoskopischen Beobachtung eine wesentliche Erleichterung mit sich.

Flüssigkeit I.  $n_D = 1,548$ .

- Quarz: hellblau — vollblau meist mit goldgelbem Hof.  
 Glimmer: graublau, sehr gut als Blättchen erkennbar.  
 Feldspat: gelbweiß — weißblau — hellblau, beim Heben des Tubus wandert blaue Linie aus.  
 Schwerminerale: goldgelb — gelb — gelbweiß, beim Heben des Tubus wandert gelbe Linie aus.  
 Heulandit: hellweiß, beim Heben des Tubus wandert blaue Linie aus.  
 Glaukonit: leuchtend hellgrün.

Die übrigen Bestandteile ließen sich nach Umschaltung auf Normalbeleuchtung registrieren. Auch die Feldspäte konnten durch Phasenkontrast auf Grund ihrer Farberscheinungen leicht näher bestimmt werden:

Flüssigkeit II.  $n_D = 1,527$ .

- Orthoklas/Mikroklin: hellblau.  
 Albit: azurblau mit goldgelbem Hof.  
 Oligoklas: graublau.

Zur Kontrolle der röntgenographischen Phasenanalyse der Fraktionen 2 bis  $6,3 \mu$  wurden mehrere Proben auch durch Phasenkontrastmikroskopie quantitativ untersucht. Der nun mögliche Gehalt an Kaolinit wurde durch eine dritte Einbettungsflüssigkeit mit  $n_D = 1,560$  sichtbar gemacht. In diesen Präparaten

erscheint nur Kaolinit in einer gut erkennbaren azurblauen Farbe. Die Ergebnisse (Tabelle 5) werden noch an späterer Stelle diskutiert.

Die Auszählung der einzelnen Fraktionen erfolgte durchschnittlich an 800 bis 1000 Körnern. Die in Tabelle 8 aufgeführten Prozentzahlen, bei denen die erste Dezimale noch stets berücksichtigt wird, sind errechnete Mittelwerte und erlauben keinen Rückschluß auf die Genauigkeit der Methode. Wie schon vorher erwähnt muß mit Fehlern bis zu 8% gerechnet werden.

**b) Die röntgenographische Phasenanalyse.** Die Möglichkeit einer quantitativen Analyse von mehrphasigen Mischungen durch Röntgenstrahlen ist von ALEXANDER und KLUG, sowie von LEROUX, LENNOX und KAY aufgezeigt worden und wurde von W. v. ENGELHARDT<sup>2</sup> speziell für natürliche Tone ausführlich beschrieben. Die Anwendung von Röntgenapparaturen mit registrierendem Zählrohrgoniometer, die wesentlich schnellere und auch genauere Intensitätsmessungen zulassen, ist für diese Methoden besonders geeignet.

Die Intensität von charakteristischen Interferenzen eines zu bestimmenden Minerals ist von seinem Gewichtsanteil an der Mischung, sowie von seinem Massenschwächungskoeffizienten und dem der übrigen Komponenten abhängig. Diese Beziehung wurde von LEROUX, LENNOX und KAY in einer für die Durchführung besonders günstigen Gleichung ausgedrückt:

$$I_{ax} = \frac{\mu_a^*}{\mu^*} \cdot x_a \cdot I_{a1}.$$

$x_a$  = Gewichtsteile der Komponente A in der Mischung.

$\mu_a^*$  = Massenschwächungskoeffizient von A.

$\mu^*$  = Massenschwächungskoeffizient der gesamten Mischung.

$I_{a1}$  = Intensität der reinen Kristallart A ( $x_a = 1$ ).

$I_{ax}$  = Intensität der Kristallart A in der Mischung.

Die Abhängigkeit ist für die Durchführung der Analyse jedoch nur dann gültig, wenn eine Reihe von Bedingungen erfüllt werden, die ausführlich von ALEXANDER und KLUG, sowie von v. ENGELHARDT diskutiert worden sind. Sie betreffen besonders die genügenden Ausmaße der Präparate sowie deren statistische Verteilung und Texturfreiheit. Außerdem ist die maximale Größe der Teilchen begrenzt, bei der die Extinktion und Absorption im Einzelteilchen vernachlässigt werden kann. Für Mineralzusammensetzungen, die den gewöhnlichen Tönen entsprechen, wird ein Äquivalentdurchmesser von 6  $\mu$  angegeben. Bei der Auswahl der Vergleichssubstanzen für die Bestimmung der Intensität der reinen Kristallart ( $I_{a1}$ ) muß besonders bei Tonmineralen bedacht werden, daß durch Unterschiede in der Kristallinität und in der chemischen Zusammensetzung bei gleichbenannten Mineralen das Linienspektrum nicht konstant ist.

Für die Bestimmung der Massenschwächungskoeffizienten hat v. ENGELHARDT eine elegante Methode entwickelt. Es wird eine etwa 0,3 mm dicke Küvette, die mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt werden kann, vor dem Zählrohr in den Strahlengang gebracht. Von einem Calcitblättchen, das gleichsam als Monochromator wirkt, wird die Intensität der abgelenkten Strahlung ( $\theta = 12,25^\circ$ ,  $\text{CoK}\alpha$ ) bei leerer ( $I_1$ ) und gefüllter Küvette ( $I_2$ ) registriert. Ist  $G$  das Gewicht der Substanz und  $F$  die Fläche der Küvette, die bei gleichbleibender Dicke ausgefüllt wird, so gilt für den Massenschwächungskoeffizienten:

$$\mu^* = \frac{F}{G} \cdot \ln \frac{I_1}{I_2}.$$

Diese Methode fand auch hier Anwendung und brachte befriedigende Ergebnisse. Zum Vergleich sind einige gemessene und berechnete Werte von Substanzen, deren chemische Analyse vorlag, in Tabelle 2 nebeneinandergestellt.

Für den Intensitätsvergleich ( $I_{a1}$  und  $I_{ax}$ ) wurden bei den einzelnen Mineralen solche Interferenzen ausgewählt, die bei ausreichender Linienschärfe möglichst frei von Koinzidenz waren. Die Auswertung erfolgte jeweils durch Planimetrierung der Gesamtfläche der auf den Diagrammen aufgezeigten Linien. Durch



Mischung der Substanzen mit Korkmehl im Volumenverhältnis 1:1 wurde ein Textureffekt weitgehendst ausgeschaltet. Mehrere Intensitätsmessungen mit verschiedenen Präparaten der gleichen Substanz zeigten deshalb nur ganz unbedeu-

Tabelle 2. Gemessene und berechnete Massenschwächungskoeffizienten einiger Minerale

Mineral	Massenschwächungskoeffizient $\mu^* \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \text{ (CoK}\alpha\text{)}$	
	gemessen	berechnet
Quarz . . . . .	54,5	54,7
Kaolinit (Lewistown, Montana)	50,4	48,0
Heulandit (Fassatal) . . . .	58,3	56,2
Muskovit (Spittal) . . . . .	63,9	63,5

tende Abweichungen, die bei der Berechnung der Mengenverhältnisse einen maximalen Fehler von nur  $2/10\%$  bewirken würden. Zur Bestimmung der Linienintensität ( $I_{11}$ ) des jeweils reinen Minerals wurde die entsprechende Substanz zerkleinert und bei  $6 \mu$  abgeschlämmt. Die etwaigen Verunreinigungen durch andere Minerale wurden

wiederum röntgenographisch quantitativ bestimmt und die Intensitäten auf 100% umgerechnet. Es wurden folgende Standard-Minerale und deren günstigste Interferenz ausgewählt:

Quarz	100% von Dörentrup	Linie (10 $\bar{1}$ 1) $2\theta = 59,1^\circ$ (CoK $\alpha$ )
Heulandit	100% Fassatal, Tirol	Linie (010) $2\theta = 11,5^\circ$ (CoK $\alpha$ )
Kaolinit*	100% Macon Nr. 4, Georgia	Linie (001) $2\theta = 14,4^\circ$ (CoK $\alpha$ )
Muskovit	100% Spittal, Kärnten	Linie (20 $\bar{2}$ ) $2\theta = 40,9^\circ$ (CoK $\alpha$ )
Illit*	86% Morris	Linie (20 $\bar{2}$ ) $2\theta = 40,8^\circ$ (CoK $\alpha$ )

Verunreinigungen: 11% Quarz, 3% Kaolinit.

Montmorillonit 100% Trachyttuff/Siebengeb.  $d_{001} = 15 \text{ \AA}$  (mit 2Wasserschichten).

(Die mit \* bezeichneten Standards entstammen dem Amerikanischen Petroleum Institut<sup>1</sup>.)

Im Gegensatz zu den übrigen aufgeführten Mineralen wird bei Muskovit und Illit die zur Messung günstige Interferenz (20 $\bar{2}$ ) von Linien des Kaolinit und Montmorillonits überlagert (Abb. 10). Frühere Feststellungen<sup>2</sup>, daß sich die Koinzidenz des ersteren bis zu einem Kaolinit-Illit Verhältnis von 3:1 nicht störend auswirkt, konnten hier nicht bestätigt werden. Gleichfalls kann der mengenmäßig große Anteil des Montmorillonits in den Fraktionen  $< 2 \mu$  nicht vernachlässigt werden.

Tabelle 3. Intensitätsvergleich der koinzidierenden Interferenzen bezogen auf den Bereich der 20 $\bar{2}$  von Muskovit und Illit. Die Werte entsprechen den jeweils 100%igen Substanzen

Mineral	Intensität
Muskovit . . .	630
Illit . . . . .	430
Kaolinit . . .	295
Montmorillonit.	250

Der Vergleich der Intensitäten im Bereich der Glimmer-Interferenz (20 $\bar{2}$ ), die durch Interpolation planimetrisch ermittelt wurden, ist in Tabelle 3 gegeben.

Es war also notwendig, aus der vorher bestimmten Konzentration des Kaolinit und Montmorillonits unter Berücksichtigung der Massenschwächungskoeffizienten ihre entsprechenden Intensitäten zu berechnen und jeweils in Abzug zu bringen. Die Richtigkeit dieser Operation fand ihre Bestätigung in der Phasenanalyse einer synthetischen Mischung (Tabelle 4).

Die quantitative Bestimmung des Montmorillonits ist besonders schwierig, da die Intensität der (001) Interferenz, die für den Nachweis geeignet ist, von

mehreren Faktoren beeinflusst wird. Neben der kristallinen Ordnung und der isomorphen Vertretbarkeit in der oktaedrischen und tetraedrischen Lückenbesetzung des Kristallgitters ist die Größe des Netzebenenabstandes ( $d$ ) der (001) von Bedeutung, die wiederum von der Menge des innerkristallinen Quellungswassers abhängt. (Zu kleineren  $\theta$ -Winkeln hin nimmt die Intensität bedeutend zu.) Aus diesem Grunde können Gehalte an Montmorillonit nur bei gleichem  $d_{001}$  verglichen werden. Die Verwendung von Substanzen, die mit Glyzerin getränkt einen konstanten 001 Reflex von 17,7 Å ergeben, ist nicht möglich, da für die Herstellung texturfreier Präparate durch Mischung mit Korkmehl ein trockenes Pulver erforderlich ist. Die Hydrationsstufe des Montmorillonits in

Tabelle 4. Röntgenographische Phasenanalyse einer synthetischen Mischung

	Gewichts- %	
	berechnet	bestimmt
Illit . . . . .	43,0	44,5
Montmorillonit . . . .	40,0	38,0
Kaolinit . . . . .	11,5	10,5
Quarz . . . . .	5,5	6,0
	100,0	99,0

lufttrockenem Zustand ist abhängig von der Besetzung der austauschfähigen Ionen, die das Wasser zwischen den Schichtpaketen unterschiedlich festzuhalten vermögen. Die Anwesenheit von  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen bewirkt den größten Netzebenenabstand ( $d_{001}$ ) bei höchster Linienintensität. Durch Hydratation der  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen werden stets 2 Wasserschichten ausgebildet, was einem Basisabstand von 15 Å entspricht, der über einen großen relativen Feuchtigkeitsbereich konstant bleibt. Für die Bestimmung der Montmorillonit-Gehalte wurden somit alle Fraktionen mit  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen behandelt und anschließend vorsichtig bei Zimmertemperatur getrocknet.

Zur Kontrolle der Analysendurchführung diente eine synthetische Mischung von Standardsubstanzen (s. S. 94), die den gleichen Aufbereitungsprozeß wie die zu untersuchenden Proben durchgemacht hatte. Die aus Tabelle 4 ersichtlichen Werte lassen erkennen, daß die Einwirkung der 0,5 n Salzsäure, die für die Lösung der Kalksubstanz erforderlich war, die röntgenographisch-quantitative Erfassung der Tonminerale nicht beeinträchtigt hat.

Die Genauigkeit dieser Analyse kann nicht immer auch bei natürlichen mehrphasigen Tönen erwartet werden. Der hier durchgeführte Intensitätsvergleich innerhalb derselben Substanzen schließt eine Reihe von Fehlerquellen aus, auf die schon vorher hingewiesen worden ist (z. B. der Anteil an röntgenamorpher Substanz). Bei Quarz und anderen gutkristallisierten Mineralen kann der

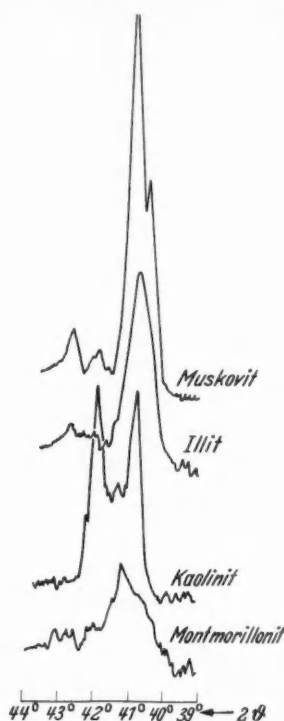


Abb. 10. Koinzidenz der Glimmer-Interferenz (202) mit Kaolinit und Montmorillonit

statistische Fehler durch mehrere Messungen der Intensitäten auf etwa 2% reduziert werden, falls diese in stärkeren Konzentrationen (> 15%) enthalten sind. Bei der Bestimmung von Tonmineralien und besonders bei geringen Prozentanteilen

muß jedoch mit Ungenauigkeiten von 10—20% gerechnet werden, die sich im ungünstigen Falle noch auf ein Vielfaches erhöhen können.

Tabelle 5. Vergleich von röntgenographischen (a) und phasenkontrastmikroskopischen (b) Mineralanalysen

	Gewichts-%					
	a	b	a	b	a	b
Quarz . . .	45	43	35	36	38	34
Heulandit .	—	—	20	18	11	12
Muskovit .	36	40	40	43	40	45
Kaolinit . .	13	15	—	—	5	3
Rest. . . .	6	2	5	3	6	6

Zum Vergleich wurde der durch die röntgenographische Analyse ermittelte Mineralgehalt bei einigen Fraktionen von 2—6,3  $\mu$  durch phasenkontrastmikroskopische Auszählung kontrolliert. Die recht gut übereinstimmenden Werte sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

## V. Die chemischen Analysen

Zur Kontrolle der optisch und röntgenographisch ermittelten Mineralgehalte wurden einige säureunlösliche Rückstände, die von  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen freigewaschen waren, chemisch analysiert. Der Vergleich dieser Ergebnisse erfolgte durch Umrechnung der Mineralanteile auf ihre chemische Zusammensetzung. Hierbei wurden Mittelwerte von bekannten Analysen, die der Literatur entnommen worden sind, zugrunde gelegt (Tabellen aus K. JASMUND: Die silikatischen Tonminerale).

### 1. Durchführung der Analysen

Der hier beschrittene Analysengang findet starke Anlehnung an eine Arbeitsvorschrift von L. SHAPIRO und W. W. BRANNOCK<sup>15</sup>. Die Durchführung dieser Schnellanalyse von Silikatgesteinen liefert trotz großer Zeitersparnis noch hin-

reichend genaue Resultate. Eine kritische Nachprüfung dieser Methoden machte jedoch notwendig, für die Bestimmung einiger Komponenten einen anderen Weg einzuschlagen.

Der Analysengang verlangt 2 Aufschlüsse, und zwar einen Na-alkalischen

Tabelle 6. Spektralphotometrische Bestimmungen

	Nachweis	Extinktionsmessung bei $m\mu$
$\text{SiO}_2$	Molybdän-Komplex (blau) . . . . .	650
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Orthophenanthrolin-Komplex (orange) . . . . .	560/508
MnO	Oxydation zu $\text{MnO}_4^-$ mit $\text{KJO}_4$ . .	525
$\text{TiO}_2$	Tiron-Komplex (gelb) . . . . .	430
$\text{P}_2\text{O}_5$	Molybdänvanadat-Komplex (gelb)	430

für die Bestimmung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und einen sauren ( $\text{H}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO, MgO, CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Die Analyse von  $\text{H}_2\text{O}^+$  und  $\text{S}^{--}$  erfolgte aus gesonderten Einwaagen. Die Substanzen wurden zuvor bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Eine Reihe der zu bestimmenden Komponenten konnte ohne vorhergehende Trennung aus den Lösungen kolorimetrisch im Zeisschen Spektralphotometer, meist durch Komplexbildung, erfaßt werden (Tabelle 6). Von den gemessenen Extinktionswerten wurden aus Eichkurven die entsprechenden Konzentrationen abgelesen. Die Aufstellung dieser Kurven erfolgte stets durch Messungen von Eichlösungen in Gegenwart der jeweiligen Störionen.

Für die Bestimmung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes kam die komplexometrische Titration zur Anwendung. Diese Methode, die von I. SAJO angegeben und von I. GORCEY DE LONGUYON<sup>7</sup>

auf Tone und Schamotte ausgedehnt wurde, ist für den hier aufgezeigten Analysengang sehr geeignet. Durch Zugabe von Komplexon werden sämtliche Metallionen mit Ausnahme der Alkalien und Erdalkalien gebunden. Nach Kompensierung des überschüssigen Komplexon wird das gegenwärtige Aluminium mit Natriumfluorid zu Kryolith umgesetzt, wodurch eine äquivalente Menge an Komplexon wieder frei wird. Diese wird unter Zugabe eines Redox-Indikators (Kaliumferro — Kaliumferriocyanid + Benzidin) mit einer eingestellten Zinkacetatlösung titriert (Umschlag farblos nach blau).

Die Gehalte an CaO und MgO wurden nach klassischen Methoden analysiert.  $\text{Ca}^{++}$  wurde als Oxalat gefällt und mit  $\text{KMnO}_4$  titriert. Aus dem Filtrat wurde  $\text{Mg}^{++}$  als  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  gefällt. Durch Rücktitration mit  $\frac{1}{10}$  n NaOH wurde der äquivalente Anteil der  $\frac{1}{10}$  n HCl bestimmt, der zur Umsetzung des Rückstandes verbraucht wurde.

Unter Berücksichtigung der Störionen wurden zur flammenphotometrischen Bestimmung der Alkalien Eichkurven aufgestellt, aus denen die Gehalte entsprechend den gemessenen Intensitäten der Spektrallinien ( $\text{Na}:\lambda = 589 \text{ m}\mu$ ,  $\text{K}:\lambda = 770 \text{ m}\mu$ ) abgelesen werden konnten.

Die Bestimmung des  $\text{S}^{--}$ -Gehaltes erfolgte durch Fällung von  $\text{BaSO}_4$  nach vorheriger Oxydation,  $\text{H}_2\text{O}^+$  wurde schließlich durch Glühverlust ermittelt.

Die Brauchbarkeit der einzelnen Methoden wurde an Standardsubstanzen, deren Analysen vorlagen, überprüft und somit bestätigt.

## 2. Auswertung und Vergleich mit der quantitativen Mineralzusammensetzung

Der Vergleich der chemischen Analysen mit den entsprechenden Mineralzusammensetzungen (Tabelle 7) zeigt eine befriedigende Übereinstimmung. Einige größere Unterschiede, wie sie z. B. bei  $\text{Mg}^{++}$  gegeben sind, können dadurch

Tabelle 7. Vergleich der chemischen Analysen mit den optisch und röntgenographisch ermittelten Mineralgehalten einiger säureunlöslicher Rückstände

Mineralbestand				Mineralbestand			
		berechnet	analysiert			berechnet	analysiert
<i>Cenoman, Probe 1</i>				<i>Cenoman, Probe 3</i>			
Quarz . . .	21,7	$\text{SiO}_2$ 63,5	61,6	Quarz . . .	19,7	$\text{SiO}_2$ 61,8	63,6
Illit . . . .	40,2	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 18,5	19,9	Illit . . . .	45,1	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 19,8	19,6
Kaolinit . .	9,6	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 3,5	4,73	Kaolinit . .	12,6	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 3,8	4,40
Montmorillonit	26,4	MnO Sp.	0,04	Montmorillonit	19,7	MnO Sp.	0,04
Sonstige . .	2,1	MgO 3,4	1,83	Sonstige . .	2,9	MgO 3,1	1,73
		CaO 0,8	0,60			CaO 0,6	0,28
	100,0	$\text{K}_2\text{O}$ 3,0	3,60		100,0	$\text{K}_2\text{O}$ 3,3	3,90
		$\text{Na}_2\text{O}$ 0,4	0,35			$\text{Na}_2\text{O}$ 0,4	0,39
		$\text{TiO}_2$ 0,7	0,85			$\text{TiO}_2$ 0,7	0,90
		$\text{P}_2\text{O}_5$ Sp.	0,04			$\text{P}_2\text{O}_5$ Sp.	0,02
		$\text{S}^{--}$ 0,05	0,05			$\text{S}^{--}$ 0,1	0,08
		$\text{H}_2\text{O}^+$ 6,1	6,20			$\text{H}_2\text{O}^+$ 6,4	5,90
		100,0	99,79			100,0	100,84
<i>O.-Senon, Probe 15a</i>				<i>O.-Senon, Probe 16a</i>			
Quarz . . .	16,6	$\text{SiO}_2$ 62,4	62,6	Quarz . . .	23,4	$\text{SiO}_2$ 65,3	67,7
Illit . . . .	45,4	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 17,6	18,0	Illit . . . .	39,5	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 16,6	15,6
Montmorillonit	26,8	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 4,1	4,76	Kaolinit . .	4,6	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 3,7	3,72
Heulandit . .	8,8	MnO Sp.	0,04	Montmorillonit	24,4	MnO Sp.	0,01
Sonstige . .	2,4	MgO 3,4	1,81	Heulandit . .	3,5	MgO 3,4	1,85
		CaO 1,3	0,54	Glaukonit . .	1,1	CaO 0,9	1,00
	100,0	$\text{K}_2\text{O}$ 3,3	3,42	Sonstige . .	3,5	$\text{K}_2\text{O}$ 2,9	2,88
		$\text{Na}_2\text{O}$ 0,4	0,36			$\text{Na}_2\text{O}$ 0,3	0,30
		$\text{TiO}_2$ 0,4	0,80		100,0	$\text{TiO}_2$ 0,6	0,67
		$\text{P}_2\text{O}_5$ Sp.	0,05			$\text{P}_2\text{O}_5$ Sp.	0,09
		$\text{S}^{--}$ 0,4	0,40			$\text{S}^{--}$ 0,3	0,35
		$\text{H}_2\text{O}^+$ 6,7	6,90			$\text{H}_2\text{O}^+$ 6,0	6,50
		100,0	99,68			100,0	100,67

erklärt werden, daß die enthaltenden Tonminerale (besonders Illit und Montmorillonit) in ihrer chemischen Zusammensetzung variabel sind. Die zur Umrechnung verwendeten Analysen hatten gegenüber anderen einen extrem hohen Gehalt an MgO. Da in allen Proben neben hohen Anteilen an Illit zumindest noch Montmorillonit in größeren Konzentrationen enthalten ist, war die Berechnung von Strukturformeln dieser Minerale nicht möglich.

## VI. Die Verteilung der Minerale

Die Mineralzusammensetzung der nichtkarbonatischen Rückstände der untersuchten Proben ist mit Ausnahme des regional gebundenen Auftretens von Heu-

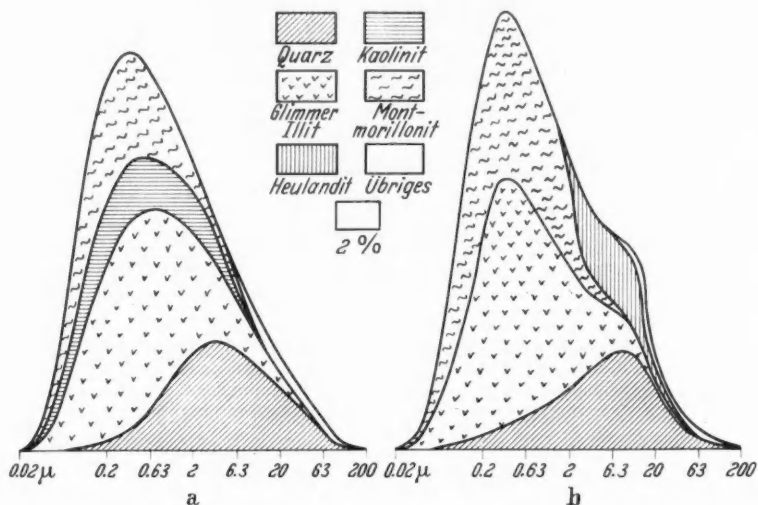


Abb. 11a u. b. Mineralverteilungskurven in Abhängigkeit der Korngrößen von säureunlöslichen Rückständen a Cenoman, b Obersenon

landit und Kaolinit sonst nahezu gleichmäßig (vgl. Tabelle 8 und Abb. 12). Wenn man von den Organismenresten absieht, die den größten Teil der Fraktionen  $>60\mu$  ausmachen und deren Bruchstücke auch noch in der nächst kleineren Kornklasse mengenmäßig stärker hervortreten (10–20%), so ist Quarz die Hauptkomponente des enthaltenen Grobkorns. Der Muskovit, dessen Anteil in den Fraktionen  $60\text{--}20\mu$  gleich den übrigen Komponenten (Feldspäte, Glaukonit, Opake und Schwer-Mineraie) nur selten 10% erreicht, nimmt zu kleineren Korngrößen hin auf Kosten aller anderen Bestandteile rapide zu. Bei  $6,3\text{--}2\mu$  hat dieser bereits den Mengenanteil des Quarzes annähernd erreicht bzw. überschritten (35–45%). In den eigentlichen Tonfraktionen ( $<2\mu$ ) ist der Gehalt an Quarz nur noch durchschnittlich 5%. Dagegen bleibt der Anteil des Glimmers, der auf Grund seines röntgenographischen Verhaltens jetzt als Illit angesprochen werden muß, weiterhin groß. Als zweite Hauptkomponente tritt stets Montmorillonit hinzu mit Konzentrationen zwischen 25 und 60%. Mit Ausnahme der Proben aus dem oberen Horizont des O.-Senons enthalten die Fraktionen 6 bis  $2\mu$  und  $<2\mu$  als drittes Tonmineral Kaolinit, dessen Anteil jedoch niemals 15% übersteigt.



Tabelle 8. *Quantitativer Mineralgehalt der nichtkarbonatischen Rückstände*  
a = %-Anteil an der Fraktion, b = %-Anteil am gesamten Rückstand

Proben Nr.	% Rück- stand	CENOMAN (Werk Wunstorf)	Mikroskopisch						Röntgenographisch				%
			>60μ		60—20 μ		20—6,3 μ		6,3—2 μ		<2 μ		
			a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
1	14,8	Quarz . . . .	4,7		61,1	2,02	65,0	7,9	50,4	7,8	5,6	4,0	21,7
		Glimmer/Illit .	1,2		10,5	0,34	26,2	3,2	36,5	5,6	43,4	31,0	40,2
		Kaolinit . . .	—		—		—		11,6	1,8	10,9	7,8	9,6
		Montmorillonit	—		—		—		3	0,5	36,2	25,9	26,4
		Plagioklas . .	0,3		4,1	0,13	2,1	0,3	—		—		0,4
		Orthoklas/ Mikroclin .	1,0		0,7	0,02	2,0	0,2	—		—		0,2
		Glaukonit . .	0,5		1,2	0,04	1,4	0,2	—		—		0,2
		Opakes . . .	1,1		0,8	0,03	—	—	—		—		0,1
		Schwerminerale	0,1		2,7	0,09	2,6	0,3	—		—		0,4
		Organismen- reste . . . .	87,7	0,1	17,8	0,59	—	—	—		—		0,7
		Abggregate . .	3,4		1,1	0,04	0,7	0,1	—		—		0,2
				0,1		3,3		12,2		15,7		68,7	
3	37,6	Quarz . . . .	6,3		66,0	2,97	60,6	5,7	45,2	7,6	4,8	3,4	19,7
		Glimmer/Illit .	2,0		5,5	0,25	24,6	2,3	35,5	6,0	51,9	36,6	45,1
		Kaolinit . . .	—		—		—		12,9	2,2	14,8	10,0	12,6
		Montmorillonit	—		—		—		5	0,8	26,8	18,9	19,7
		Plagioklas . .	1,5		4,0	0,18	4,7	0,4	—		—		0,6
		Orthoklas/ Mikroclin .	2,1		1,4	0,06	3,8	0,4	—		—		0,5
		Glaukonit . .	0,9		1,7	0,08	1,8	0,2	—		—		0,3
		Opakes . . .	2,0		4,7	0,21	0,9	0,1	—		—		0,2
		Schwerminerale	0,1		2,5	0,11	2,9	0,3	—		—		0,4
		Organismen- reste . . . .	80,9	0,2	11,2	0,50	—	—	—		—		0,7
		Aggregate . .	4,2		3,0	0,14	0,7	0,1	—		—		0,2
				0,2		4,5		9,4		16,6		69,3	
17	12,7	Quarz . . . .	3,2		56,2	2,47	65,5	7,6	44,0	6,8	4,0	2,6	19,4
		Glimmer/Illit .	2,4		6,9	0,30	19,6	2,3	47,1	7,3	30,2	19,9	29,8
		Kaolinit . . .	—		—		—		4,5	0,7	8,8	5,8	6,5
		Montmorillonit	—		—		—		5	0,8	60,5	39,9	40,7
		Plagioklas . .	0,6		1,3	0,06	2,2	0,25	—		—		0,3
		Orthoklas/ Mikroclin .			1,7	0,07	2,8	0,3	—		—		0,4
		Glaukonit . .	0,2		4,1	0,18	3,4	0,4	—		—		0,6
		Opakes . . .	5,2		6,7	0,30	1,9	0,2	—		—		0,5
		Schwerminerale	—		2,2	0,10	2,4	0,3	—		—		0,4
		Organismen- reste . . . .	85,0	0,2	17,9	0,79	—	—	—		—		1,0
		Aggregate . .	3,4		3,0	0,13	2,2	0,25	—		—		0,4
				0,2		4,4		11,6		15,6		68,2	
30	16,7	Quarz . . . .	5,3		58,1	4,25	64,9	10,2	35,5	6,5	6,0	3,4	24,4
		Glimmer/Illit .	0,1		4,3	0,31	21,4	3,4	41,2	7,4	36,4	20,8	31,9
		Kaolinit . . .	—		—		—		3,5	0,6	3,2	1,8	2,4
		Montmorillonit	—		—		—		18,4	3,3	57,5	33,0	36,3
		Plagioklas . .	0,8		3,0	0,22	3,5	0,6	—		—		0,8
		Orthoklas/ Mikroclin .			1,3	0,09	4,6	0,7	—		—		0,8
		Glaukonit . .	0,3		1,6	0,12	1,8	0,3	—		—		0,4
		Opakes . . .	2,3		1,4	0,10	0,5	0,1	—		—		0,2
		Schwerminerale	—		3,1	0,23	1,9	0,3	—		—		0,5
		Organismen- reste . . . .	88,5	0,1	22,9	1,67	—	—	—		—		1,8
		Aggregate . .	2,7		4,3	0,31	1,4	0,2	—		—		0,5
				0,1		7,3		15,8		17,8		59,0	

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Proben-Nr.	% Rückstand	OBER-SENON (Werk Höver)	Mikroskopisch						Röntgenographisch				%
			> 60 μ		60—20 μ		20—6,3 μ		6,3—2 μ		< 2 μ		
			a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
14	18,4	Quarz . . . .	6,3		54,7	2,02	54,1	7,7	34,5	6,2	6,4	4,1	20,0
		Glimmer/Illit .	2,2		3,7	0,15	16,4	2,3	39,8	7,2	56,2	35,8	45,5
		Kaolinit . . . .	—		—		—		—		—		—
		Montmorillonit	—		—		—		5	0,9	37,5	23,9	24,8
		Heulandit . . .	—		7,4	0,27	19,0	2,7	19,8	3,6	—		6,6
		Plagioklas . . .	0,1		1,6	0,06	2,5	0,4	—		—		0,5
		Orthoklas/ Mikroclin . . .	0,2		0,4	0,01	1,0	0,1	—		—		0,1
		Glaukonit . . .	7,4		1,9	0,07	1,2	0,2	—		—		0,3
		Opakes . . . .	1,3		7,0	0,26	2,2	0,3	—		—		0,6
		Schwerminerale	—		1,1	0,04	1,7	0,2	—		—		0,2
		Organismen- reste . . . .	53,3	0,2	17,4	0,64	—		—		—		0,8
		Aggregate . . .	29,2	0,1	4,8	0,18	1,9	0,3	—		—		0,6
				0,3		3,7		14,2		17,9		63,8	
15a	18,8	Quarz . . . .	4,8		55,6	1,50	47,7	6,6	33,2	5,2	4,8	3,3	16,6
		Glimmer/Illit .	0,5		6,9	0,19	11,7	1,6	33,7	5,2	56,2	38,4	45,4
		Kaolinit . . . .	—		—		—		—		—		—
		Montmorillonit	—		—		—		5	0,8	37,8	25,8	26,8
		Heulandit . . .	—		8,6	0,23	29,2	4,0	29,9	4,6	—		8,8
		Plagioklas . . .	0,8		1,0	0,02	1,5	0,2	—		—		0,2
		Orthoklas/ Mikroclin . . .			0,9	0,02	1,0	0,1	—		—		0,1
		Glaukonit . . .	1,3		1,7	0,05	1,0	0,1	—		—		0,2
		Opakes . . . .	1,0		11,0	0,30	4,1	0,6	—		—		0,9
		Schwerminerale	—		1,4	0,04	0,8	0,1	—		—		0,1
		Organismen- reste . . . .	73,7	0,25	11,2	0,30	—		—		—		0,6
		Aggregate . . .	17,9	0,05	1,7	0,05	3,0	0,4	—		—		0,5
				0,3		2,7		13,7		15,8		67,5	
16a	30,0	Quarz . . . .	8,0	0,1	57,5	4,26	61,8	8,9	38,2	6,4	0,6	3,7	23,4
		Glimmer/Illit .	1,4		3,7	0,27	19,2	2,8	40,4	6,7	48,3	29,7	39,5
		Kaolinit . . . .	—		—		—		5,1	0,9	6,0	3,7	4,6
		Montmorillonit	—		—		—		5	0,8	38,3	23,6	24,4
		Heulandit . . .	—		5,1	0,38	8,9	1,3	10,9	1,8	—		3,5
		Plagioklas . . .	2,0		0,4	0,03	1,6	0,2	—		—		0,2
		Orthoklas/ Mikroclin . . .	0,6		0,3	0,02	1,6	0,2	—		—		0,2
		Glaukonit . . .	36,8	0,3	6,9	0,51	2,3	0,3	—		—		1,1
		Opakes . . . .	0,6		5,3	0,39	1,4	0,2	—		—		0,6
		Schwerminerale	—		0,2	0,15	1,7	0,3	—		—		0,4
		Organismen- reste . . . .	49,5	0,5	16,0	1,18	—		—		—		1,7
		Aggregate . . .	1,1		2,8	0,21	1,5	0,2	—		—		0,4
				0,9		7,4		14,4		16,6		60,7	

Die beschriebenen authigenen Bildungen von Quarz, Feldspäten, Turmalin sowie den  $\text{FeS}_2$ -Modifikationen sind hinsichtlich der quantitativen Zusammensetzung der gesamten Rückstände völlig unbedeutend. Nur Heulandit, der als Neubildung in den Kalksedimenten des Obersenons enthalten ist, tritt bei diesen merklich hervor und erreicht etwa 10%. Da die Größe der Kristalle auf einen engeren Bereich beschränkt bleibt (etwa 10  $\mu$ ), finden in den Fraktionen 20 bis 6,3  $\mu$  und 6,3—2  $\mu$  Anreicherungen bis zu 30% statt. In Abb. 11 ist die Mineral-

zusammensetzung zweier nichtkarbonatischer Rückstände in Abhängigkeit der Korngröße dargestellt. Während bei Gesteinen, in denen keine Neubildung von Heulandit zu verzeichnen war, die Verteilungskurven entsprechend der Mineralzusammensetzung nahezu regelmäßig verlaufen (a), zeigen diejenigen, bei denen Heulandit als sedimentationsfremdes Element in größeren Konzentrationen hinzukommt, eine deutliche Ausbuchtung (b). Die in der Verteilungskurve zwickelartig eingeschobene Fläche, die gerade durch den engen Korngrößenbereich der Kristalle besonders hervortritt, dürfte für authigene Bildungen in Sedimenten charakteristisch sein.

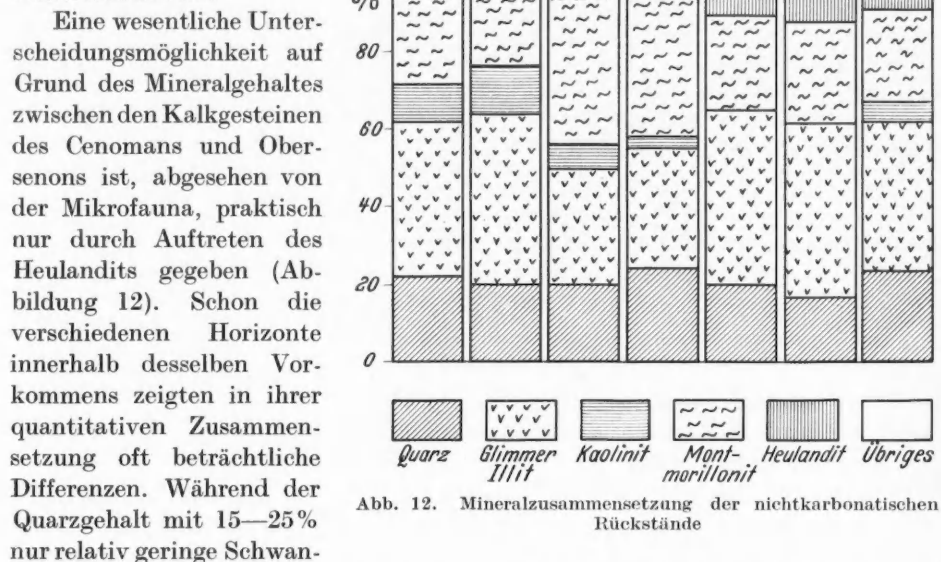


Abb. 12. Mineralzusammensetzung der nichtkarbonatischen Rückstände

Eine wesentliche Unterscheidungsmöglichkeit auf Grund des Mineralgehaltes zwischen den Kalkgesteinen des Cenomans und Obersenons ist, abgesehen von der Mikrofauna, praktisch nur durch Auftreten des Heulandits gegeben (Abbildung 12). Schon die verschiedenen Horizonte innerhalb desselben Vorkommens zeigten in ihrer quantitativen Zusammensetzung oft beträchtliche Differenzen. Während der Quarzgehalt mit 15–25% nur relativ geringe Schwankungen aufweist, ist besonders bei Proben des Cenomans das Illit-Montmorillonit-Verhältnis variabel (0,75–2:1). Dasselbe gilt auch für Kaolinit mit Gehalten zwischen 1 und 15%, der nur im oberen Teil des Obersenon-Aufschlusses fehlt.

Die Herkunft der Tonminerale kann nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Der als Illit bezeichnete dioktaedrische Glimmeranteil ist wahrscheinlich ein Abbauprodukt des Muskovits. Die nur selten auftretenden Biotitblättchen sind im Gegensatz zum letztgenannten noch stets idiomorph und haben nach ihren optischen Eigenschaften nur eine geringe Substanzveränderung erfahren. Es müssen demnach abnormale Bedingungen für eine Mineralersetzung geherrscht haben, da im allgemeinen Biotit wesentlich leichter als Muskovit verwittert. Auch bei den Feldspäten wurde nie ein Anzeichen von Serizitisierung oder einer anderen Umwandlung beobachtet. Die Bildung von Montmorillonit und Kaolinit im Sediment ist bekanntlich von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig, wobei ersterer im basischen und letzterer im sauren Bereich stabil ist. Da beide nebeneinander vorkommen, und auch alle Beobachtungen gegen eine Entstehung aus den wenigen hierfür in Frage kommenden Primärmineralien sprechen, muß angenommen werden, daß sie während der Sedimentation eingeschlämmt worden sind.



### Zusammenfassung

Es wurden vergleichende Untersuchungen der nichtkarbonatischen Komponenten von Kalksedimenten der Oberkreide durchgeführt. Die Proben entstammen den Steinbrüchen der Zementwerke Wunstorf (Cenoman, Turon) und Höver (O.-Senon). Diese Gesteinskomplexe durchragen die sonst überwiegend quartäre Bedeckung der Umgebung von Hannover.

Die Abtrennung des Tonanteils erfolgte durch Lösung der Kalksubstanz mit 0,5 n HCl. Die unlöslichen Rückstände wurden jeweils durch Naßsiebung und Abschlämzung in 5 Fraktionen zerlegt, wobei der Hauptanteil mit 60—70% stets auf die Kornklasse  $<2\ \mu$  entfiel.

Die Mineralzusammensetzung der einzelnen Fraktionen wurde zunächst qualitativ optisch und röntgenographisch erfaßt und beschrieben. Die quantitative Bestimmung der enthaltenen Komponenten erfolgte durch mikroskopische Auszählung mit Anwendung des Phasenkontrastverfahrens bis zur Korngröße von  $2\ \mu$  und für die eigentlichen Tonfraktionen ( $<2\ \mu$ ) durch röntgenographische Phasenanalysen. Hierbei wurden mittels registrierendem Zählrohrgoniometer unter Berücksichtigung der Massenschwächungskoeffizienten die Intensitäten der charakteristischen Interferenzen der zu bestimmenden Minerale mit denen der entsprechend reinen Substanzen verglichen und auf den Gewichtsanteil umgerechnet. Die Brauchbarkeit der Ergebnisse dieser Methoden konnte durch Vergleiche untereinander, sowie mit chemischen Vollanalysen einiger Rückstände, bestätigt werden.

Die Zusammensetzung der säureunlöslichen Rückstände ist im allgemeinen gleichförmig und zeigt nur einige Abweichungen, die jedoch für einen bestimmten Gesteinskomplex charakteristisch sind. Die Fraktionen  $<2\ \mu$  bestehen aus Illit, Montmorillonit und Quarz in wechselnden Mengenverhältnissen. Mit Ausnahme der Proben aus dem oberen Horizont des O.-Senons tritt als drittes Tonmineral, wenn auch in geringeren Konzentrationen, Kaolinit auf. Zu den größeren Kornklassen hin nimmt der Quarzgehalt auf Kosten der Tonminerale zu. Der Anteil an Glimmer, der in den feineren Fraktionen als Illit bestimmt wurde, entspricht hier nahezu einem unzersetzten Muskovit. Außerdem finden sich untergeordnet Organismenreste, Feldspäte, Pyrit, Markasit, Glaukonit und Schwerminerale.

Von besonderem Interesse war das Auftreten der authigenen Bildungen von Quarz, Albit und Turmalin, die zwar in keiner Probe fehlten, deren Anteil an den Gesamtückständen jedoch völlig unbedeutend war. Die Albite zeigten die für Neubildungen in Kalksedimenten typische Verzwillingung nach dem Albit- und X-Karlsbader-Gesetz. Die von FÜCHTBAUER festgestellte eigene Optik dieser niedrigst thermalen Bildungen konnte auch hier bestätigt werden. Außerdem wurden weitere morphologische Beobachtungen beschrieben.

Die hier untersuchten Sedimente des O.-Senons sind besonders gekennzeichnet durch das Vorkommen eines authigenen Zeoliths. Die idiomorphen Kristalle, die sowohl optisch als auch röntgenographisch als Heulandit identifiziert wurden, sind auf einen engen Korngrößenbereich beschränkt und erreichen in den Fraktionen  $2\text{—}6\ \mu$  und  $6\text{—}20\ \mu$  einen Gehalt bis zu 30%.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. JASMUND, möchte ich an dieser Stelle ganz besonders für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine wertvolle Unterstützung danken. Ebenso gilt mein Dank Herrn Priv.-Doz. Dr. U. JUX für die Hilfe bei der Bestimmung der Mikrofossilien. Der Direktion der Norddeutschen Portland-Cementfabriken danke ich für ihre Unterstützung und die Erlaubnis zur Begehung der Steinbrüche.

## Literatur

- <sup>1</sup> *American Petroleum Institute: Reference Clay Minerals. Research Project 49* New York. 1951. — <sup>2</sup> ENGELHARDT, W. v.: Über die Möglichkeit der quantitativen Phasenanalyse von Tonen mit Röntgenstrahlen. *Z. Kristallogr.* **106**, 430—459 (1955). — <sup>3</sup> FÜCHTBAUER, H.: Die nichtkarbonatischen Bestandteile des Göttinger Muschelkalkes mit besonderer Berücksichtigung der Mineralneubildungen. Heidelberg. *Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **2**, 235—254 (1950). — <sup>4</sup> FÜCHTBAUER, H.: Einige Beobachtungen an authigenen Albiten. *Schweiz. mineral. u. petrogr. Mitt.* **28**, 709—716 (1948). — <sup>5</sup> FÜCHTBAUER, H.: Zur Entstehung und Optik authigener Feldspäte. *Neues Jb. mineral. Mh. S.* 9—23 (1956). — <sup>6</sup> GLAESER, R.: Effect of acid treatment on the base-exchange capacity of montmorillonite. *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **222**, 1241 bis 1242 (1946). — <sup>7</sup> GORCEY DE LONGUYON, I.: Maßanalytische Schnellbestimmung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes in Tonen und Schamotten mit Hilfe von Komplexon. *Ber. dtsh. keram. Ges.* **35**, 155—158 (1958). — <sup>8</sup> HEIM, D.: Über die mineralischen, nichtkarbonatischen Bestandteile des Cenoman und Turon der mitteldeutschen Kreidemulden und ihre Verteilung. Heidelberg. *Beitr. z. Mineral. u. Petrogr.* **5**, 302—330 (1957). — <sup>9</sup> JASMUND, K.: Eine Texturkamera zur schnellen Bestimmung von blättchenförmigen Tonmineralien. *Naturwiss.* **43**, 275 (1956). — <sup>10</sup> LLOYD, R. M.: A technique for separating clay minerals from limestone. *J. Sed. Petrogr.* **24**, 218 (1954). — <sup>11</sup> MICHEL-LEVY, M. C.: Reproduction artificielle de minéraux qui apparaissent dans le métamorphisme de contact du granite. *Bull. Soc. franç. Mineral.* **76**, 237—293 (1953). — <sup>12</sup> PUSTOWALOFF, L. W.: Über sekundäre Veränderungen der Sedimentgesteine. *Geol. Rundschau* **43**, 535—550 (1955). — <sup>13</sup> RAY, S., H. R. GAULT and CH. G. DODD: The separation of clay minerals from carbonate rocks. *Amer. Mineral.* **42**, 681—686 (1957). — <sup>14</sup> ROSE, G.: Über die Krystallform des Albits von dem Roc Tourné und von Bonhomme in Savoyen und des Albits im allgemeinen. *Pogg. Ann. Phys. Chem.* **125**, 457—468 (1865). — <sup>15</sup> SHAPIRO, L., and W. W. BRANNOCK: Rapid analysis of silicate rocks. *Geological Survey Bull.* 1036-C USA (1956). — <sup>16</sup> STRUNZ, H., u. CH. TENNYSON: Polymorphie in der Gruppe der Blätterzeolithe. *Neue Jb. mineral. Mh. S.* 1—9 (1956).

Dr. HELMUTH SCHÖNER,

i. Fa. Fried. Krupp, Rheinhausen (Ndrh.), Versuchsanstalt

# Petrographische Untersuchung der Gleesite des Laacher Seegebietes

Von

**HORST SCHÜRMANN**

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 7. Dezember 1959)

Inhalt	Seite
Abstract . . . . .	104
A. Einleitung . . . . .	105
B. I. Geschichtliche Entwicklung der wissenschaftlichen Bearbeitung . . . . .	105
II. Übersicht über die hauynführenden und genetisch verwandten Gesteine aus dem Laacher Seegebiet . . . . .	107
1. Gruppe der Sanidinite . . . . .	107
a) Die Biotitsanidinite S. 107. — b) Die Gleesite S. 107.	
2. Gruppe der Trachyte . . . . .	107
a) Der Hüttenbergtrachyt S. 107. — b) Der Laacher Trachyt S. 107. — c) Der Laacher Hauynlatit S. 107.	
C. Untersuchungsergebnisse . . . . .	108
I. Die Gleesite mit und ohne Hauyn . . . . .	108
1. Charakteristik der Gemengteile . . . . .	109
a) Der Sanidin S. 109. — b) Der Plagioklas S. 110. — c) Der Hauyn S. 113. — d) Die Hornblende S. 116. — e) Der Augit S. 116. — f) Der Magnetit S. 117. — g) Der Titanit S. 118. — h) Der Apatit S. 119.	
2. Der modale Mineralbestand . . . . .	119
II. Die hornblendereichen Alkaligabbros . . . . .	120
III. Der Laacher Trachyt und Hauynlatit . . . . .	122
D. Petrologische Betrachtungen . . . . .	125
I. Der Laacher Trachyt und Hauynlatit . . . . .	125
II. Die Gleesite . . . . .	126
Zusammenfassung . . . . .	133
Anhang . . . . .	133
Literatur . . . . .	134

## Abstract

In the present publication the hauyn-gleesites (in earlier publications called hauyn-sanidinites) and the other rocks, which belong genetically to the hauyn-gleesites, as hauyn-free gleesites, hornblende-rich alkaligabbros, hornblendites, Laacher hauyntrachytes and hauynlatites, are described. All these different products can only be found in form of fragments in the trachyttuffs around the Laacher See (Germany).

The microscopical analysis of the Laacher trachytes and hauynlatites demonstrates, that the magma has been strongly influenced by assimilation. This is characteristically demonstrated by the strong oscillation of the anorthit-content of the plagioclases in each fragment.

The primary rocks, which are metamorphosed by the alkalisyenitic respectively alkali-trachytic magma, are the differentiationsproducts of an alkaligabbroic magma, hornblendites, hornblende-rich alkaligabbros and possibly monzonites. The crystallisations sequence of these rocks is: biotite → hornblendite → augite. The same sequence can be seen in the hauyn-free and the hauyn-bearing gleesites.

The relative high content of titanite in the gleesites is remarkably. The source of the  $\text{TiO}_2$ , which is necessary for the formation of titanite, lies in the magnetites of the alkaligabbroic rocks. In the basic rocks the magnetit contains nearly 17%  $\text{TiO}_2$ . In the magnetite of the hauyn-free gleesites there is only 11% and in the hauyn-gleesites, which are found

in the latest phase of metamorphic transformation, is only 8–9%  $\text{TiO}_2$ . The same content of 8–9%  $\text{TiO}_2$  is found in the magnetites of the white trachyttuffs around the Laacher See.

The glass in all these rock-fragments was formed by the heat during the eruption of the tuffs, possibly under the influence of alkali-rich gases.

### A. Einleitung

Im Tertiär und zu Beginn des Quartär wurde das Rheinische Schiefergebirge von einer fast nicht abreißenden Folge vulkanischer Eruptionen erschüttert. Den Höhepunkt und Abschluß dieser Vorgänge bildeten die gewaltigen Eruptionen, die am Westrande des Neuwieder Beckens stattfanden. Nach dem Laacher See, der etwa in der Mitte des damaligen Vulkangebietes liegt, spricht man auch vom Laacher Vulkan und vom Laacher Vulkanismus.

Bei den letzten Eruptionen, die die sog. „grauen Laacher Trachyttuffe“ rund um den heutigen Laacher See zur Ablagerung brachten, wurden außer den vulkan-eigenen Massen auch eine große Menge der verschiedensten Gesteine mit an die Erdoberfläche befördert. Diese nicht vulkan-eigenen Gesteinsauswürflinge geben uns einen Hinweis auf die verschiedensten Gesteinsarten, die in der Tiefe des Rheinischen Schiefergebirges vorhanden sind.

Berühmt wurde der Laacher Vulkanismus durch Auswürflinge, die man Sanidinite nennt. Unter der Bezeichnung Sanidinit, die im vergangenen Jahrhundert geprägt wurde, faßte man Auswürflinge zusammen, die stofflich und genetisch sehr verschieden sind.

Die große Gruppe der Sanidinite unterteilt man aber bereits seit längerer Zeit in zwei verschiedene Arten. Dem Jesuitenpater THEODOR WOLF aus dem Kloster Maria Laach, der sich in der Mitte des vergangenen Jahrhunderts mit den Auswürflingen des Laacher Vulkans eingehend beschäftigte, war es aufgefallen, daß die beiden charakteristischen Minerale der Sanidinite, Nosean und Hauyn, niemals zusammen in ein und demselben Auswürfling vorkamen.

Diese Zweiteilung ist bis heute der Einteilung der Sanidinite zugrunde gelegt worden. Die Sanidinite der Gruppe der Noseansanidinite sind von BRAUNS und seinen Schülern eingehend untersucht und gegliedert worden. Ihnen stehen die Sanidinite der hauynführenden Gruppe gegenüber.

Das Ziel dieser Arbeit soll es sein, durch mikroskopische Untersuchung unter besonderer Berücksichtigung der Feldspäte einen Beitrag zur Genese der hauynführenden und genetisch verwandten Auswürflinge zu liefern.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. KALB bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die wertvolle Unterstützung, die er sowohl dieser Arbeit als auch meinem fachlichen Studium jederzeit zuteil werden ließ, zu besonderem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. K. JASMUND danke ich für wertvolle Ratschläge und vielseitige Unterstützung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die zur Verfügung gestellten Apparate, die von mir bei der Durchführung dieser Arbeit mit benutzt wurden.

### B.

#### I. Geschichtliche Entwicklung der wissenschaftlichen Bearbeitung

1. v. DECHEN (1864) gab dem Laacher Trachyt den Namen. Er beschreibt ihn als Gestein, welches aus grauer Grundmasse besteht, in der sich viele Einsprenklingsminerale befinden. Gleichzeitig berichtet er von beobachteten Sanidinit-Einschlüssen in Trachyt, die viele Minerale enthalten, welche zum Teil auch in den Trachyten porphyrtartig vorhanden sind.

2. LASPEYRES (1866) betrachtet die Sanidinite als Konkretionen des Laacher Trachyts. Er verwirft die Zweiteilung in Trachyt und Sanidinit, die v. DECHEN aufgestellt hat.

3. WOLF (1867/68). Seine Arbeit über die Auswürflinge des Laacher Seegebietes ist die Grundlage gewesen, auf der sich die weitere Erforschung des Laacher See-Vulkanismus bis heute aufgebaut hat. Nach seiner Meinung ist die Konkretionstheorie von LASPEYRES falsch. Er betrachtet die Sanidinite als pegmatitische Gangbildungen in der Tiefe des Grundgebirges. Den Laacher Trachyt stellt er zwischen Trachyt und Basalt. Wegen des großen Wechsels der Minerale im Laacher Trachyt hält er diesen für ein Mischungsprodukt trachytischer und basaltischer Lavamassen. Nach seiner Meinung sind basaltische Lavamassen in glutflüssigem Zustand auf Sanidinitgänge gestoßen, haben diese aufgeschmolzen und sich mit ihnen vermischt.

4. DRESSEL (1871). Er nimmt im Gegensatz zu WOLF wieder ein eigentliches trachytisches Magma an. Er unterscheidet zwischen verschiedenen Varietäten der Trachytauswürflinge. Bei der Frage nach der Bildung der Sanidinite schließt er sich eng an die Gangtheorie von WOLF an.

5. BRUHNS (1891) weist in seiner Arbeit zum ersten Male darauf hin, daß alle auf den Laacher See als Ausbruchsort zu beziehenden Auswürflinge frei von Leuzit sind. Nach seiner Meinung ist aus dem Laacher See ein trachytisches Magma ausgeworfen worden. Die Sanidinite sieht er wie LASPEYRES als intratellurische Bildungen des Laacher Trachyts an. Er verneint einen Zusammenhang zwischen Basalt- und Trachytbomben. Damit verwirft er die Theorie von WOLF und bezeichnet abschließend den Laacher Trachyt als selbständiges Gestein.

6. BRAUNS (1907—1934) hat sich in über 25jähriger Arbeit mit den Problemen des Laacher Seegebietes beschäftigt. Ihm und seinen Schülern ist es durch subtile Untersuchungen gelungen, in einen großen Teil der Auswürflinge eine Systematik hineinzubekommen. Es sind dieses die Auswürflinge, die sich um die Gruppe der Nephelin-Nosean-Cancrinit-Syenite gruppieren. Über die Entstehung der Hauyn-Gleesite hat er folgende Meinung: In der Tiefe des Rheinischen Schiefergebirges sind Gesteine, die bereits fertig gebildet waren, durch die Einwirkung heißer Gase umgewandelt worden. Die Hauyn-Gleesite sind also pneumatolytisch-metamorphe Gesteine. Als Ursprungsgesteine, die in der Tiefe umgebildet wurden, sieht er Alkalisyenite oder alkalisyenitische Gesteine an, die denen von Ditro in Siebenbürgen, von Serra de Monchique in Portugal oder aus dem südnorwegischen Syenitgebiet sehr ähnlich sind.

7. KALB (1934—1938). In seinem System liegen die von BRAUNS schon beschriebenen Arten zugrunde. In der genetischen Ableitung weicht er aber in vielen Punkten von der Gliederung BRAUNS ab. KALB unterscheidet scharf zwischen den Bildungen des phonolithischen bzw. nephelinsyenitischen und denen des trachytischen bzw. alkalisyenitischen Magmas.

A. Bildungen des phonolithischen bzw. nephelinsyenitischen Magmas.

- a) Noseansanidinite bzw. Nephelinsyenitpegmatite.
- b) Ägirinaugitsanidinite bzw. Parafenite.
- c) Skapolithsanidinite oder Hüttenbergite.

B. Bildungen des trachytischen bzw. alkalisyenitischen Magmas.

- a) Hauyn-Gleesite (Hauynsanidinit ist die alte Bezeichnung).
- b) Hauynfreie Gleesite.
- c) Biotitsanidinite.
  - α) Andalusit-Cordierit-Schiefer.
  - β) Hypersthen-Biotitsanidinite.

8. SCHAEFER (1938), ein Schüler von KALB wendet sich dem Problem des Laacher Trachyts zu. Von diesem Gestein trennt er eine Gruppe ab, die sich durch Führung von Olivin auszeichnet. Dieses Gestein erkennt er als Latit. Durch mikroskopische und chemische Untersuchungen kommt er zu dem Ergebnis, daß Trachyt und Latit durch keine Übergänge im Zusammenhang stehen. Er betrachtet diese Gesteine als Differentiationsprodukte eines gemeinsamen Magmas.

9. FRECHEN (1947) beschäftigt sich mit der Um- und Neubildung der Minerale im Laacher Seegebiet. Er behandelt die Probleme der Glasbildung, Pyrometamorphose und Sanidinisierung. Auf die Genese der hauynführenden Gesteine geht er aber nicht ein.



## II. Übersicht über die hauynführenden und genetisch verwandten Gesteine aus dem Laacher Seegebiet

### 1. Gruppe der Sanidinite

a) **Die Biotitsanidinite** (umgewandelte kristalline Schiefer).  $\alpha$ ) *Pyrometamorphe Schiefer*. Kaustische Umbildung von kristallinen Schiefen im trachytischen Magma. Stark wechselnde Verglasung. Charakteristische Auflösung der Übergengenteile Granat, Staurolith und Andalusit. Neubildung von Sillimanit, Korund, Spinell, Magnetit und Cordierit im Glas. Die Auswürflinge sind oftmals bimsartig aufgebläht.

$\beta$ ) *Andalusit-Cordierit-Schiefer*. Entstehung durch pneumatolytische Umbildung der kristallinen Schiefer im trachytischen Magma. Die Hauptgemengenteile sind: Kalifeldspat (Sanidin und/oder Anorthoklas), Quarz, Biotit, Cordierit, instabile Relikte von Muskovit. Charakteristische Übergengenteile: Stets Andalusit, gelegentlich auch Sillimanit.

$\gamma$ ) *Hypersthen-Biotit-Sanidinit*. Entstehung durch pneumatolytisch-metasomatische Umbildung kristalliner Schiefer im trachytischen Magma. Die ursprüngliche Schieferung ist wesentlich undeutlicher geworden. Die Hauptgemengenteile sind: Kalifeldspat (Sanidin und/oder Anorthoklas), Biotit, instabile Relikte von Sillimanit. Charakteristische Übergengenteile sind: Hypersthen, Magnetit, Spinell, Korund, Cordierit und roter Granat.

b) **Die Gleesite**.  $\alpha$ ) *Hauyn-Gleesite*. Mineralgehalt: Plagioklas, Sanidin, gelegentlich auch einmal Anorthoklas, Hauyn, Augit, Hornblende und die Nebengemengenteile Magnetit, Apatit und Titanit.

$\beta$ ) *Hauynfreie Gleesite*. Diese haben den gleichen Mineralbestand wie die Hauyn-Gleesite bis auf den Hauyn, der in dieser Gruppe fehlt. Außerdem treten in diesen Auswürflingen die dunklen Gemengenteile stärker hervor.

$\gamma$ ) *Hornblende-Gabbros*. Hornblende-Gabbros sind nach KALB Gesteinsauswürflinge, die sich überwiegend aus basischem Plagioklas, Hornblende und Apatit als Hauptgemengenteile zusammensetzen. Untergeordnet treten Titanit, etwas Augit und Magnetit auf.

### 2. Gruppe der hauynführenden und hauynfreien Trachyte

a) **Hüttenbergtrachyt**. Der Mineralbestand ist folgender: Sanidin, Plagioklas, Augit, Hornblende, Titanit, Magnetit oder Ilmenit und Apatit. Hauyn fehlt! Die oben angeführten Minerale bilden 45–75 Vol.-% des Gesteins. Der Rest besteht aus Grundmasse, die immer hell ist und fast vollständig aus Feldspatmikrolithen besteht, die oft von feinsten Erzpartikeln durchsetzt sind. Die Feldspatmikrolithen zeigen vielfach eine mehr oder weniger angedeutete Fluidaltextur, die beim Laacher Trachyt nicht in dem Maße auftritt.

b) **Laacher Trachyt**. Der Laacher Trachyt zeigt folgenden Mineralbestand: Sanidin, Plagioklas, Augit, Hornblende, Hauyn, Titanit, Magnetit, Apatit und Zirkon. Diese Einsprenglingsminerale bilden 20–55 Vol.-% des Gesteins. Die Grundmasse ist durchweg hell mit verschiedener Färbung. Sie enthält viele Feldspatmikrolithe und etwas Glas. Die Porosität der Auswürflinge ist starken Schwankungen unterworfen.

c) **Laacher Hauynlatit**. Zu dem Mineralbestand, der der gleiche ist wie der des Laacher Trachyts, tritt beim Hauynlatit der Olivin. Der Gehalt an Einsprenglingsmineralen beträgt 30–45 Vol.-%. Die Grundmasse ist durchweg dunkel und wird von folgenden Mineralen gebildet: Augit, Olivin, Biotit und wenig Feldspat. Glas tritt nur sehr selten auf. Die Hauynlatitauswürflinge sind in den meisten Fällen sehr dicht.

Die erste Gruppe der Sanidinite in der obigen Übersicht, die Biotitsanidinite, ist in ihrer genetischen Entwicklung vollkommen übersehbar. Es handelt sich bei ihr um einen mehr oder weniger kontinuierlichen Übergang von kristallinen Schiefen zu reinen Alkalifeldspatgesteinen. Die Cordierit-Schiefer, die ihrer mineralischen Zusammensetzung nach als stabile Gesteine anzusprechen sind, bilden bei der Möglichkeit einer Alkalizufuhr — vorwiegend eine Natrium-Zufuhr — Übergangsgesteine von den kristallinen Schiefen zu den Biotitsanidiniten im engeren Sinne.

Wesentlich anders ist die Lage bei der Gruppe der Gleesite mit und ohne Hauyn. Der Name Gleesit wurde von KALB (1938) geprägt, um auch die Auswürflinge, die den „Hauynsanidiniten“ genetisch an die Seite zu stellen sind,

sich aber von diesen durch das Fehlen des Hauyn unterscheiden, mit den hauyn-führenden zusammenfassen zu können. Gleichzeitig sollte mit diesem neuen Namen die Trennung von den Noseansanidiniten und den damit zusammenzufassenden Sanidiniten, die sich unter ganz anderen genetischen Bedingungen bildeten, auch in der Bezeichnung klar herausgestellt werden.

Bei der Frage nach der Bildung und Umbildung von Gesteinen im Gebiete des Laacher Sees, vor allem aber bei den Auswürflingen, die sich durch Führung von Hauyn auszeichnen, ist eine Betrachtung des Laacher Trachyts besonders wichtig, wenn dieser für die Umwandlungen verantwortlich sein soll. In diesem Falle müssen sich im Mineralchemismus Beziehungen nachweisen lassen, die im folgenden Teil der Arbeit untersucht werden.

### C. Untersuchungsergebnisse

#### I. Die Gleesite mit und ohne Hauyn

*Die Gleesite mit Hauyn* sind Auswürflinge, die in der Regel durch die ganze Masse lockerkörnig und stark miarolithisch ausgebildet sind. Ihre Festigkeit ist großen Schwankungen unterworfen. Bei den typischen Hauyn-Gleesiten ist sie so gering, daß man die Auswürflinge bereits mit der Hand zerreiben oder zerdrücken kann. Wesentlich fester sind diese Gleesite, wenn sie beim Ausbruch des Vulkan kaustisch verglast sind. Dieses kaustische Glas bewirkt eine stärkere „Verkittung“ der einzelnen Mineralkörner. Der Gehalt an dunklen Mineralen und die Farbe des Glases bestimmen die Farbe des Auswürflings, die zwischen hellem grauweiß und fast schwarz schwankt. Die letztere Farbe wird stets durch das Glas verursacht, welches in den meisten Fällen dunkelgrüngrau oder dunkelbraun gefärbt ist.

Die Auswürflinge sind durch die Führung von Hauyn ausgezeichnet, dessen Farbe von blaßblau über tiefdunkelblau bis blaugrau von Auswürfling zu Auswürfling schwankt. In vielen Fällen erscheint er angeschmolzen, äußerlich sieht er dann schwarz aus. Die weiteren Minerale, die in den Hauyn-Gleesiten auftreten, sind: Sanidin, Plagioklas, Hornblende und Augit als Hauptbestandteile sowie die Akzessorien Apatit, Magnetit und Titanit. Der neben dem Sanidin stets auftretende Plagioklas kann nur im Dünnschliff nachgewiesen werden.

Alle diese Minerale treten in idiomorpher Ausbildung in den miarolithischen Hohlräumen auf. Ihre Ausbildung ist in den meisten Fällen fast ideal.

*Die Gleesite ohne Hauyn* sind nach KALB Gesteinsauswürflinge, die den Übergang zwischen den Hauyn-Gleesiten und den in der Tiefe des Rheinischen Schiefergebirges umgewandelten Gesteinen darstellen, aus denen sich unter Einwirkung des trachytischen bzw. alkalisyenitischen Magmas die Hauyn-Gleesite gebildet haben. Megaskopisch erkennt man, daß die dunklen Minerale mengenmäßig stärker hervortreten als in den Hauyn-Gleesiten. Auch sind die Auswürflinge wesentlich kompakter und nicht so miarolithisch ausgebildet. Ihre Festigkeit ist gleichfalls größer.

Abgesehen vom Hauyn, der diesen Auswürflingen fehlt, führen sie die gleichen Minerale wie die Hauyn-Gleesite. Mit Abnahme der dunklen Gemengteile nimmt in der Regel der Alkalifeldspat mengenmäßig zu. Aus diesem Grunde werden in dem nachfolgenden Teil die Minerale der Gleesite mit und ohne Hauyn insgesamt beschrieben.

## 1. Charakteristik der normalen Gemengteile

a) Der Sanidin. Der Sanidin tritt in den marolithischen Hohlräumen in wasserklaren, ausgezeichnet kristallisierten Individuen auf. Die Kristalle sind in ihrer überwiegenden Mehrzahl taflig nach (010) ausgebildet und unverzwillingt. BRAUNS (1922) und KALB (1934) stellten bereits fest, daß verzwillingte Individuen nach dem Karlsbad-Gesetz zu den Seltenheiten gehören. Im letzteren Falle sind die Kristalle nach der *c*-Achse gestreckt und (201) ist relativ groß ausgebildet. Die wichtigsten Flächen, die immer wieder an den Kristallen beobachtet werden können, sind: (010), (110), (130), (100), (101) und (201).

Im Dünnschliff erscheint der Sanidin, besonders bei den Hauyn-Gleesiten sehr oft idiomorph bis hypidiomorph. Bei den hauynfreien Gleesiten ist er in der Mehrzahl allotriomorph. Die Größe der Kristalle beträgt im Durchschnitt 2–3 mm in der Länge und etwa 1 mm in der Breite. Die obere Grenze liegt aber wesentlich höher. Bei den sehr großen Sanidinen beobachtet man gelegentlich eine nicht einheitliche Auslöschung. Ob diese Erscheinung durch Spannungsdoppelbrechung, hervorgerufen durch die schnelle Abkühlung nach der Eruption, oder aber durch ungleichen Chemismus innerhalb des gleichen Kristalls bedingt ist, kann nicht entschieden werden.

Tabelle 1. Optische Untersuchungsergebnisse an Sanidinkristallen aus Gleesiten

Nr.	2 $V_z$	Spez. Gewicht	Lichtbrechung	Bemerkungen
54	40 41	$2,570 \pm 0,002$ $2,571 \pm 0,002$	$n_{\alpha'} = 1,519 \pm 0,001$ $n_{\gamma'} = 1,524 \pm 0,001$	Hauyngleesit, Thelenberg, gräulich-bläulich gefärbt, lockerkörnig, wenig kaustisch verglast
56	39 40 38	$2,568 \pm 0,002$ $2,569 \pm 0,002$	$n_{\alpha'} = 1,520 \pm 0,001$ $n_{\gamma'} = 1,524 \pm 0,001$	Hauyngleesit, Thelenberg, gräulich mit blauen Flecken von Hauyn, starker Wechsel in der Korngröße
751	38 39 40 42	$2,573 \pm 0,002$ $2,574 \pm 0,002$	$n_{\alpha'} = 1,520 \pm 0,001$ $n_{\gamma'} = 1,525 \pm 0,001$	Hauyngleesit, Laacher See, weiß bis gräulich gefärbt, grobkristallin, lockerkörnig, nur wenig kaustisches Glas
684	37 38 39 40			Hauyngleesit, Thelenberg, sehr heller, stark kaustisch verglast und veränderter Auswürfling. Er besteht fast nur aus Sanidin und Plagioklas
57	39	$2,571 \pm 0,002$	$n_{\alpha'} = 1,520 \pm 0,001$ $n_{\gamma'} = 1,525 \pm 0,001$	Gleesit ohne Hauyn, Gleeser Felder, ziemlich dunkler Auswürfling, sehr kompakt, keine miarolithische Hohlräume, starker Wechsel in der Korngröße. Dieser Auswürfling enthält viele große Titanit-Kristalle
59	37 38 39			Hauynfreier Gleesit, Gr. a. Weg n. Nickenich. Dunkler Auswürfling, reich an Hornblende, Magnetit und Augit
993	38 37			Hauynfreier Gleesit, Gleeser Felder. Der Auswürfling ist grobkristallin und zeigt starken Wechsel zwischen dichtem und miarolithischem Gefüge

Entmischungerscheinungen waren an den Sanidinen der Gleesite mit und ohne Hauyn weder mikroskopisch noch röntgenographisch festzustellen.

Bei den kaustisch stark veränderten Auswürflingen erkennt man in sehr vielen Fällen, daß der Sanidin angeschmolzen ist und in einer Glasmasse liegt. Diese Erscheinung, die alle Auswürflinge mehr oder weniger erfaßt hat, ist auf die kaustische Verglasung bei der Eruption zurückzuführen.

In der Tabelle 1 sind die Meßergebnisse der optischen Untersuchung an Sanidinkristallen der Gleesite zusammengestellt. Der maximale Fehler für die Bestimmung des Achsenwinkels  $2V_x$  beträgt  $\pm 2^\circ$ , für die Bestimmung der Lichtbrechung  $\pm 0,001$  und für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes 0,002. Die Sanidin-Kristalle der Auswürflinge 684, 59 und 993 waren sehr stark verglast und eine saubere Abtrennung wegen ihrer Feinkörnigkeit nicht möglich. Aus diesem Grunde konnte das spezifische Gewicht und auch die Lichtbrechung nicht exakt bestimmt werden.

Die Lichtbrechung des Sanidin:  $n_{\alpha'} = 1,519-1,520$ ,

$n_{\gamma'} = 1,524-1,525$ .

Die Auslöschungsschiefe  $X \wedge a$ :  $5-7^\circ \pm 1^\circ$ .

Die Doppelbrechung beträgt 0,004—0,006.

Der Achsenwinkel schwankt zwischen  $36-41^\circ$  für  $2V_x$ .

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der flammenphotometrischen Alkalibestimmungen an Sanidinen aus Gleesiten zusammengestellt. Die Alkalibestimmung erfolgte mit dem Spektralphotometer PMQ II der

Fa. Zeiss mit Flammzusatz.

Aus der Umrechnung der Alkalibestimmungen ergibt sich, daß der Sanidin der Gleesite ein Natronsanidin ist mit einem Gehalt von 45 bis 50% Natronfeldspat.

**b) Der Plagioklas.** Wesentlich seltener als der Sanidin tritt der Plagioklas in den

Tabelle 2. Alkalibestimmungen an Sanidinen der Gleesite

Slg. Nr.		% K <sub>2</sub> O	% Na <sub>2</sub> O	% CaO
751	Hauyn-Gleesit Laacher See	9,26	5,24	Spur
693	Hauyn-Gleesit Gleeser Felder	8,83	5,65	—
757	Hauyn Gleesit Thelenberg	8,80	5,65	Spur
933	Gleesit ohne Hauyn Gleeser Felder	8,40	5,90	—
737	Gleesit ohne Hauyn Thelenberg	8,91	5,09	Spur

miarolithischen Hohlräumen in idiomorphen Kristallen auf. Nach KALB (1934) sind die Kristalle stets nach dem Albit-Gesetz verzwilligt und zeigen folgende Formen: (010), (110), (110), (201), (001), (111) und (111).

Der Plagioklas erscheint in den Dünnschliffen idiomorph bis hypidiomorph, aber auch allotriomorph. Die durchschnittliche Größe beträgt bei den Hauyn-Gleesiten etwa 1—2 mm in der Länge und 0,5 mm in der Breite. Bei den hauyn-freien Gleesiten sind sie etwa 2,5 mm lang und 1 mm breit. Die Kristalle sind stets klar und durchsichtig, Einschlüsse sind selten. Bei den kleineren Kristallen sind in der Regel keine Spaltrisse zu erkennen, bei den größeren sind sie dagegen gelegentlich gut zu sehen.

Für die Untersuchung der Plagioklase erwies sich die von RITTMANN (1929) vorgeschlagene Zonenmethode als besonders vorteilhaft. Mit dieser Methode war es nicht nur schnell möglich, den Anorthit-Gehalt der Plagioklase zu bestimmen, sondern auch die Art der Verzwilligung. Bei der Untersuchung der Plagioklase im Dünnschliff mit Hilfe des Universaldrehtisches der Fa. E. Leitz wurde versucht,

die Meßergebnisse nach der Rittmannschen Methode durch Untersuchung nach der Fedorowschen Methode zu stützen. Die Untersuchung nach der letzteren Methode ist im Vergleich zur ersteren wesentlich beschwerlicher, dafür aber auch sicherer. Sie hat nur den Nachteil, daß zur Bestimmung des Achsenwinkels  $2V_x$  eine günstige Schnittlage des Kristalls im Schliff erforderlich ist. Ferner wirkte sich die feine Zwillinglamellierung nach dem Albitgesetz, die schon bei der

Tabelle 3. Meßergebnisse an Plagioklasen der Hauyn-Gleesite

Nr.	Maximale Auslöschung $\epsilon^\circ$ Zone $\perp$ (010) Extremwerte		% Anorthit Extremwerte		Fedorow-Methode		Anzahl der untersuchten Kristalle
					$2V_x$	% Anorthit	
16	25	34	37,5	50,5			13
42	23	27	35,0	40,0	88—92	37,5—40,0	15
49	25	30,5	37,5	45,0	85—99	36,0—39,0	13
106	22	27	34,0	40,0	88—90	37,5—39,0	12
122	26	30	39,0	44,5	94—100	41,0—46,0	8
121	16	26	28,5	39,0	80—86	34,0—36,5	18
136	22,5	30,5	34,5	45,0	97	44,0	13
133	20	23	32,0	35,0			6
139	24	30	36,0	44,5	95	42	12
137	21	28	33,0	42,0			12
757	21	26	33,0	39,0	77—85	32,5—36,0	7
693	26,5	30	39,5	44,5	88—92	37,5—40,0	12
751/1	25	30	37,5	44,5	88—95	37,5—42,0	15
751/2	25	28	37,5	42,0			12

Tabelle 4. Meßergebnisse an Plagioklasen der hauynfreien Gleesite

Nr.	Maximale Auslöschung $\epsilon^\circ$ Zone $\perp$ (010) Extremwerte		% Anorthit Extremwerte		Fedorow-Methode		Anzahl der untersuchten Kristalle
					$2V_x$	% Anorthit	
6 (Jo)	27	34	40,0	51,0	92—104	40,0—50,0	6
9 (Jo)	23	27,5	35,0	41,0	91	39,5	13
1 (Jo)	29	30,5	43,0	45,0	95—104	42,0—50,0	9
157	28	34	42,0	51,0	98—101	44,5—47,0	14
158	27,5	32,5	41,0	48,0	97—103	43,5—49,0	12
159	28,5	32	42,0	47,5	98	45,0	11
170	32	35,5	47,5	53,0	103—104	48,0—52,0	12
329	20	28	32,0	42,0			8
737	27	30,5	40,0	45,0	92	40,0	8
59	28	35	42,0	52,5	102	47,5	14
993	23	32	35,0	47,5	92—94	40,0—42,0	10

Methode von RITTMANN Schwierigkeiten bereitete, störend aus. In den Tabellen 3 und 4 sind die Meßergebnisse der Plagioklasbestimmung der Gleesite mit und ohne Hauyn zusammengestellt. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach den Tabellen von TRÖGER (1952) für die Hochtemperaturoptik. Der maximale Fehler der Messungen für die Auslöschungsschiefe  $\epsilon$  beträgt  $\pm 1^\circ$  und für die Bestimmung des Achsenwinkels  $2V_x \pm 2^\circ$ .

Die Untersuchung der Plagioklaskristalle in den Hauyn-Gleesiten ergab, daß die Schwankungen im Anorthit-Gehalt recht beträchtlich sind. In diesen Auswürflingen handelt es sich um Oligoklase bis Andesine mit einem Anorthit-Gehalt von 28—47%.



Bei den hauynfreien Gleesiten zeigten sich die gleichen Schwankungen wie bei den hauynführenden. Die Plagioklase sind aber basischer als bei den Hauyn-Gleesiten. Es handelt sich bei ihnen um Andesine bis Labradore mit 35–55% Anorthit.

Unter den Plagioklassen kamen vereinzelt auch zonar ausgebildete Kristalle vor. Die optische Vermessung zeigte, daß der Kern der Kristalle basischer ist als die Hülle. Die Differenz zwischen Kern und Hülle schwankt im Durchschnitt

Tabelle 5. *Optische Untersuchungsergebnisse an zonaren Plagioklassen in Gleesiten*

Slg. Nr. und Fundort	Maximale Auslöschung $\epsilon^\circ$		% Anorthit	
	Kern	Hülle	Kern	Hülle
56 Thelenberg . .	30	23	45	35
56 Thelenberg . .	28	24	42	36
56 Thelenberg . .	29	24	43	36
56 Thelenberg . .	33	27	49	40
402 Gleeser Felder.	32,5	28	48	42
403 Gleeser Felder.	33	28	49	42
411 Gleeser Felder.	34	30,5	51	45

zwischen 8–10% Anorthit mit einem maximalen Fehler von  $\pm 2\%$  Anorthit. Die Meßergebnisse an einigen Zonarplagioklassen sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die meisten Zonarplagioklase zeigen einen kontinuierlichen Übergang vom Kern zur Hülle. Stufenweise Änderung und oszillierende Zonarstruktur mit wechselnd fallendem und steigendem Anorthit-Gehalt findet man nur sehr selten. Nach-

folgend das Meßergebnis an einem oszillierenden Plagioklas aus einem Hauyn-Gleesit (Schliff 136), der in der Grube hinter dem Kloster gefunden wurde.

Anorthit-Gehalt<sub>Kern → Hülle</sub>: 38% — 35% — 39,5% — 35%.

Nach der optischen Bestimmung des Anorthit-Gehaltes der Plagioklase mit Hilfe des Universaldrehtisches wurde der Versuch unternommen, den Anorthit-Gehalt röntgenographisch zu bestimmen. Seit 1950 sind eine Reihe von Arbeiten erschienen, die sich hiermit beschäftigt haben. Alle diese Arbeiten basieren auf der Tatsache, daß sich bestimmte Parameter in der Gitterstruktur der Plagioklase mit dem Chemismus ändern. Diese Schwankungen wurden in Röntgenaufnahmen durch Messung von Winkeländerungen zwischen 2 Reflexen bestimmt.

Die ersten Arbeiten, die von CLAISSE (1950), TUTTLE und BOWEN (1950), und GOODYEAR und DUFFIN (1954) erschienen, waren sehr optimistisch gehalten. Aber sehr bald erkannte man, daß das Gebiet der röntgenographischen Plagioklas-Analyse viel zu komplex war, um es mit Hilfe einiger weniger Diagramme zu lösen. In ihrer zweiten Arbeit sind GOODYEAR und DUFFIN (1954) wesentlich zurückhaltender. Sie sprechen sogar schon von einer Untlegenheit der röntgenographischen Methoden gegenüber den optischen Bestimmungsmöglichkeiten des Anorthit-Gehaltes. Auch SMITH und YODER (1956) zeigen, daß es nicht möglich ist, den Chemismus der Plagioklase durch Messung von Reflexabständen zu bestimmen, da man a priori nicht feststellen kann, wie weit ein gegebener Plagioklas von einer gegebenen Bezugskurve repräsentiert wird. Sie geben in ihrer Arbeit 2 Kurven von Extremwerten an und zeigen, daß zwischen diesen beiden Kurven die Meßwerte aller untersuchter Proben streuen. MACKENZIE (1957) stellt fest, daß zwischen den Temperaturbereichen der Hoch- und Tieftemperaturmodifikation noch metastabile Phasen auftreten.

Bei Anwendung all dieser Erkenntnisse auf die Plagioklase der Gleesite ergab es sich, daß die Plagioklase der Gleesite der Hochtemperaturmodifikation der hydrothermal synthetisierten Plagioklase nahezu entsprachen. Der gemessene Abstand  $2\theta_{(131)} - 2\theta_{(1\bar{3}1)}$  betrug für  $\text{CoK}_\alpha$ -Strahlung  $2,15 - 2,25^\circ$ . Dieser Wert ergibt bei einem vorsichtigen Vergleich mit den Werten von MACKENZIE, daß die

Bildungstemperatur der Plagioklasse etwa zwischen 700—800° C lag. Dieser entsprechende Gitterzustand liegt in den Plagioklassen der Gleesite abgeschreckt vor.

Wesentlich schwieriger war es röntgenographisch den Anorthit-Gehalt zu bestimmen. Um brauchbare Röntgendiagramme zu erhalten war es stets erforderlich, den Sanidin möglichst vollständig abzutrennen, weil dieser mit seinem

Tabelle 6. Gegenüberstellung der mikroskopischen und röntgenographischen Bestimmung der Plagioklasse

Nr. und Gestein	Universaldrehtisch				Röntgenuntersuchungen (CoK $\alpha$ )			
	RITTMANN		FEDEROW		2 $\theta$ G—F <sup>1</sup>	% Anorthit	2 $\theta_{(131)} - 2\theta_{(1\bar{3}1)}$	Bildungstemperatur °C
	$\varepsilon^\circ$	% Anorthit	2 $V_x$	% Anorthit				
639 Hauyn-Gleesit	26	38,8	92	40,2	2,00—2,10	37—47	2,00—2,05	~ 700
	27	40,2	94	41,0	2,05	42		
	28	41,6			2,00—2,05	37—42		
	29	43,0						
	30	44,5						
	32	47,5						
737 Gleesit	27	40,2	92	40,2	2,05—2,15	42—52	2,05—2,10	~ 725
	28	41,6			2,10—2,15	47—52		
	29	43,0			2,05	42		
	30	44,5			2,05—2,15	42—52		
751 Hauyn-Gleesit	25	37,5	88	37,5	2,05	42	2,05	~ 700
	27	40,2	90	39,0	2,05—2,10	42—47		
	28	41,6	89	38,0				
	29	43,0	91	39,5				
			92	40,2				
			95	41,5				
757/758 Hauyn-Gleesit	20	32,0	75	31,5	2,05—2,00	42—37	2,25	~ 800
	22	34,0	77	32,5	2,05—1,95	42—20	2,20	~ 750
	24	36,0	85	36,1	2,05—2,00	42—37	2,10	~ 725
	25	37,5						
	26	38,8						
993 Gleesit	24	36,0	92	40,2	2,10—2,00	47—37	2,15	~ 750
	25	37,5	94	41,0	2,15—2,00	52—37		
	26	38,8						
	27	40,2						
	28	41,6						
	29	43,0						
	30	44,5						
	32	47,5						

<sup>1</sup> Auswertung der Interferenzabstände nach den Bezugskurven, die GOODYEAR und DUFFIN (1954) angeben.

Reflex (mst) bei  $d = 1,789$  den wesentlich schwächeren des Plagioklasses bei  $d = 1,775$  stark überlagert. Andere Reflexe im Plagioklasdiagramm sind aber für die Hochtemperaturmodifikation bei einem Anorthit-Gehalt von 0—70% nach den Diagrammen von GOODYEAR und DUFFIN nicht anwendbar. In der Tabelle 6 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen an den Plagioklassen den optischen Meßergebnissen gegenübergestellt.

e) Der Hauyn. Der Hauyn kommt in den meisten Fällen eingewachsen vor. Gelegentlich findet man ihn auch in Drusen und Hohlräumen aufgewachsen

(Abb. 1). In den meisten Auswürflingen erscheinen die Kristalle gerundet und wahrscheinlich angeschmolzen. Ihre Kristallform ist sehr undeutlich. Die nicht an-

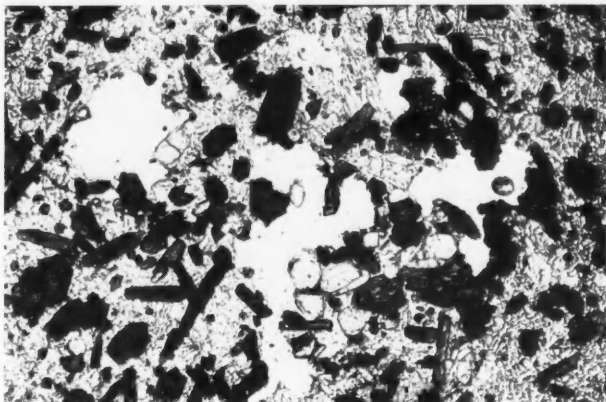


Abb. 1. Schliff 476. Hauyn-Gleesit, Laacher See. In den Porenräumen des Gleesits erkennt man Hauyn-Kristalle, die auf den Wänden aufgewachsen sind. Nicols //, 1:22

geschmolzenen Kristalle zeigen deutlich das Rhombendodekaeder. Auch die Spaltbarkeit nach (110) konnte an abgebrochenen größeren Kristallen unter dem Binokular beobachtet werden.

Die Farbe des Hauyn ist großen Schwankungen unterworfen. Sie läßt eine eindeutige Unterscheidung des Hauyn vom Nosenan nicht zu. Alle Übergänge zwischen einem nahezu farblosen blaßblau über grünlichblau, grau-

blau bis ultramarinblau sind zu beobachten. Die angeschmolzenen Kristalle erscheinen megaskopisch fast schwarz. Auch die Verteilung des Hauyn in den



Abb. 2. Schliff 512. Hauyn-Gleesit (Einschluß aus Basallava), Winfeld bei Mayen. Auf dem Bild erkennt man die zersetzte Hornblende (opak) und die Hauyn-Kristalle mit opaken (schwarzen) Kristallrändern. Nicols //, 1:15

Hauyn-Gleesiten ist großen Schwankungen unterworfen. Wenn man einen größeren Auswürfling zerschlägt, so erhält man unter Umständen Stücke, die keinen Hauyn erkennen lassen, während er an anderen Stücken reichlich vorhanden ist.

Im Dünnschliff erkennt man die Kristalle bereits an der niedrigen Lichtbrechung. Die Oberfläche erscheint rau gerieft. Die Spaltbarkeit nach (110) ist nicht eindeutig zu erkennen. Kristalldurchschnitte mit scharfer idiomorpher Kristallumgrenzung sind selten. Auch im Dünnschliff ist die Färbung des Hauyn uneinheitlich. In vielen Fällen erscheint er farblos, selten ist er ganz blau gefärbt. Häufig ist er nur bläulich gefleckt oder nur randlich blaßblau gefärbt, während der Kern farblos ist. Bei den Hauyn-Gleesit-Einschlüssen in der Basaltlava ist der Kristallrand durch orientierte opake Einlagerungen nahezu schwarz (Abb. 2). Eine schwache Doppelbrechung ist beim Hauyn nur sehr selten zu beobachten. Häufig erkennt man in den größeren Kristallen bei gekreuzten Nicols eine Unmenge feinsten anisotroper Einschlüsse, die mikroskopisch nicht zu identifizieren sind.

In der Tabelle 7 sind die Meßergebnisse der Bestimmungen des spezifischen Gewichtes und der Lichtbrechung von Hauyn-Kristallen zusammengestellt. Die Werte in Klammern sind dem Werke von BRAUNS (1922) entnommen. Der maximale Fehler dieser Messungen ist der gleiche wie bei den Messungen an den Sanidinen.

In der Tabelle 8 sind die Ergebnisse der flammenphotometrischen Alkali- und Calcium-Bestimmungen zusammengestellt. Vergleichsweise wurden 5 Analysen von Noseanen verschiedener Fundpunkte und verschiedener Färbung mit ausgeführt.

Tabelle 7. *Spezifisches Gewicht und Lichtbrechung von Hauyn-Kristallen*

	$n_D$	Spez. Gewicht	
1.	1,4930 [1,4961 1,4650 1,4930]	2,434 — — —	Hauyn-Kristall aus Niedermendiger Lava (Stbr. F. X. Michels) TSCHIATSCHIEFF, aus Lava, Niedermendig GAUBERT, aus Lava von Niedermendig GAUBERT, aus Lava von Mayen } nach BRAUNS (1922)
2.	1,503 [1,5040]	2,475 —	Hauyn-Kristalle aus Trachyt von Thelenberg GAUBERT, aus Trachyt nach BRAUNS (1922)]
3.	1,498 1,499 1,498 [ —	2,459 2,462 2,463 2,463	Hauyn, blaßblau, aus Gleesit, Thelenberg Hauyn, graublau, aus Gleesit, Grube hinter dem Kloster Hauyn, bläulich, aus Gleesit, Grube Wassenacher Weg Hauyn, ohne nähere Angabe über die Herkunft, aus BRAUNS (1922)]

Tabelle 8. *Chemische und optische Untersuchungsergebnisse an Hauyn und Nosean*

Slg. Nr. Probe- Nr.	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O	% CaO	Spez. Gewicht	<i>n<sub>D</sub></i>	Fundort
a) Hauyn						
48	13,61	0,10	8,81	2,471	1,498	Gleesit, Thelenberg
699	14,80	0,10	9,65	2,461	1,497	Gleesit, Gleeser Felder
745	15,54	0,14	8,22	2,458	1,498	Gleesit, Thelenberg
685	15,27	0,13	7,37	2,462	1,499	Gleesit, Grube hinter dem Kloster
B <sub>1</sub>	16,10	0,13	8,95	2,434	1,493	} Basaltlava von Niedermending (Stbr. Michels)
B <sub>2</sub>	15,86	0,14	8,82	2,442	1,494	
b) Nosean						
(Kö 4)	20,67	0,15	1,36	2,312		Thelenberg
(N <sub>4</sub> )	20,31	0,16	1,39	2,307		Gleeser Felder
(N <sub>3</sub> )	19,35	0,17	1,37	2,294		Thelenberg
(N <sub>2</sub> )	20,96	0,18	1,36	2,301		Weg nach Wassenach
(N <sub>1</sub> )	20,09	0,17	1,35	n. b.		Weg nach Wassenach

Die Lichtbrechung des Nosean wurde an drei wasserklaren Kristallen, die nach der trigonalen Achse gestreckt waren, unter Benutzung natürlicher Flächen, auf dem Goniometer bestimmt. Die Messungen ergaben:

1. Fundort: Grube am Weg nach Wassenach 1,4928
2. Fundort: Grube am Weg nach Wassenach 1,4903
3. Fundort: Thelenberg 1,4908.

Bei der Auflösung der Proben in Salzsäure entwickelten alle Proben Schwefelwasserstoff.

d) **Die Hornblende.** In den Drusen und Hohlräumen tritt die Hornblende ebenfalls in idiomorphen Kristallen auf. Folgende Formen sind an den prismatischen Kristallen immer wieder zu beobachten: (110), (111), (010) und (001).

Im Dünnschliff erkennt man die Hornblende an ihrem sehr starken Pleochroismus und ihrer sehr gut ausgebildeten Spaltbarkeit nach (110). In den dunklen Auswürflingen ist die Hornblende von größeren Apatit-Kristallen und von feinen Apatit-Nädelchen oftmals wie durchspießt. Ganz selten findet man reliktsche Hornblende-Kristalle, die von Feldspatkristallen durchsetzt sind (Abb. 3).

Die pleochroitischen Farben der Hornblende sind:

$$\begin{aligned} a &= \text{gelbbraun} \\ b \text{ und } c &= \text{dunkelbraun bis schwarz.} \end{aligned}$$

Die Lichtbrechung liegt zwischen  $n_{\alpha'} = 1,664$  und  $n_{\gamma'} = 1,707$ . Die Höhe der Doppelbrechung ist wegen der starken Eigenfarbe der Hornblende nicht genau zu bestimmen. Sie beträgt etwa 0,025—0,030. Die Auslöschungsschiefe  $Z \wedge c$  der Hornblende in den Gleesiten kann wegen der oben angeführten Gründe gleichfalls nicht genau bestimmt werden. Ihre Größe beträgt annähernd 11—16°, ganz selten über 20°.

e) **Der Augit.** Von der Hornblende ist der in den Hohlräumen idiomorph ausgebildete Augit bereits megaskopisch durch seine etwas gedrungene Form und durch seinen achtseitigen Umriß gut zu unterscheiden. Folgende Formen sind immer wieder zu beobachten: (100), (110), (010), (111) und (101).

Unter dem Mikroskop unterscheidet sich der Augit von der Hornblende durch den ganz schwachen bis nahezu fehlenden Pleochroismus. Die charakteristische Spaltbarkeit nach (110) mit dem Spaltwinkel von rund 87° ist in den meisten Fällen gut zu erkennen. Die hohe Doppelbrechung, die auch die Hornblende auszeichnet, bei dieser aber wegen ihrer starken Eigenfärbung nicht genau gemessen werden kann, ist bei den Augiten gut zu beobachten.

Die Lichtbrechung der Augite liegt zwischen folgenden Werten:

$$n_{\alpha'} = 1,680 \quad \text{und} \quad n_{\gamma'} = 1,724.$$

Die Doppelbrechung des Augits beträgt 0,030—0,040.

Der optische Charakter ist positiv.

Mit Zunahme des Ägiringehaltes der Augite steigt die Lichtbrechung beträchtlich an und wird für  $n_{\alpha'} > 1,740$ , die pleochroitischen Farben ändern sich und der optische Charakter wird negativ ( $2V_z > 90^\circ$ ).

Die pleochroitischen Farben des normalen Augits sind:

$$\begin{aligned} a &= \text{hellgrün—blaßgrün,} \\ b &= \text{blaßhellgelb—blaßgelbbraungrün,} \\ c &= \text{blaßolivgrün—blaßgraugrün.} \end{aligned}$$



Die pleochroitischen Farben der stärker ägirinhaltigen Augite sind:

- $a$  = hellgrün—grün,  
 $b$  = blaßhellgrün—hellgrün,  
 $c$  = hellgrüngelb—hellbräunlichgelb.

Die Auslöschungsschiefe der Augite schwankt über beträchtliche Bereiche und steigt ebenso mit steigendem Ägirin-Gehalt wie der Achsenwinkel  $2V_z$ . In der Tabelle 9 sind die optischen Meßergebnisse über Auslöschungsschiefe und Achsenwinkel der Augite zusammengefaßt.

Die in der Tabelle 9 zusammengestellten Meßergebnisse stammen aus der Untersuchung von 25 Dünnschliffen mit Hilfe des Universaldrehtisches der

Tabelle 9. Auslöschungsschiefe und Achsenwinkel der Augite

	Achsenwinkel $2 V_z$			Auslöschungsschiefe $Z \wedge c$			Anzahl der untersuchten Kristalle
	Extremwerte	$\varnothing$ -Wert		Extremwerte	$\varnothing$ -Wert		
<i>a) Hauyn-Gleesite</i>							
1. Augite i. e. S. . . . .	38°	68°	55°	35°	49°	42°	21
2. Ägirinhaltige Augite . .	67°	79°	70°	43°	61°	51°	13
3. Ägirinaugite . . . . .	88°	105°	99°	82,5°	76°	81°	6
<i>b) Hauynfreie Gleesite</i>							
1. Augite i. e. S. . . . .	44°	68°	54°	34°	44°	41°	25
2. Ägirinhaltige Augite . .	60°	75°	69°	47°	60°	52°	8
3. Ägirinaugite . . . . .	88°	105°	101°	78°	94°	85°	8

Fa. E. Leitz. Die Auswertung und Gruppierung erfolgte nach dem Diagramm von LARSEN und TRÖGER im Trögerschen Tabellenwerk (1952).

Die Messungen wurden durch die starke Achsendispersion ziemlich erschwert. Der maximale Fehler bei der Bestimmung des Achsenwinkels beträgt etwa  $\pm 5^\circ$ , der der Auslöschungsschiefe  $\pm 3^\circ$ .

f) **Der Magnetit.** Der Magnetit kommt in den Drusenräumen der Gleesite in sehr schön oktaedrisch ausgebildeten Kristallen vor. Die herrschende Form ist das Oktaeder (111), neben dem gelegentlich das Rhombendodekaeder (110) und ganz vereinzelt auch das Deltoidikositetetraeder (311) auftritt. Die Fläche (111) ist stets glatt und zeigt einen guten Glanz, (110) ist durchweg schmal ausgebildet und gestreift, (311) ist sehr mattglänzend. Die Ergebnisse der Vermessung von 2 Magnetitkristallen auf dem Goniometer sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Die Kristalle stammen aus 2 Hauyn-Gleesiten vom Thelenberg.

Die Magnetitkristalle erscheinen im Anschliff homogen. Sie sind nicht entmischt, obgleich sie ziemliche Mengen von  $\text{TiO}_2$  enthalten. Die Homogenität bei der hohen Temperatur ist durch das Abschrecken bei der Eruption erhalten geblieben. Die  $\text{TiO}_2$ -Bestimmungen an Magnetiten, die in Tabelle 11 zusammengestellt sind, zeigen, daß die aufgewachsenen Kristalle, die in den Hohlräumen vorkommen, einen niedrigeren  $\text{TiO}_2$ -Gehalt haben als die in den dichten Gleesiten mit und ohne Hauyn eingewachsenen.

Die hohen  $\text{TiO}_2$ -Gehalte der Magnetite ließen die Frage aufkommen, ob die erzmikroskopisch homogenen Magnetitkristalle nicht doch submikroskopisch fein

Tabelle 10

Magnetit	Zone [011]	
(111):(311)	29° 27'	29° 12'
(311):(311)	50° 19'	50° 50'
(311):(111)	29° 28'	29° 10'

Tabelle 11.  $TiO_2$ -Bestimmungen von Magnetiten

	Slg. Nr.	% $TiO_2$	Bemerkungen
a) Hauyngleesite	658	9,12	Drusen-Kristalle
	678	6,36	lockerkörniger Auswürfling
	721	8,77	lockerkörniger Auswürfling
	639	10,30	dichter Auswürfling
	626	11,88	dichter Auswürfling
b) Hauynfreie Gleesite	683	8,82	Drusen-Kristalle
	59	9,40	lockerkörniger Auswürfling
	672	11,25	dichter Auswürfling
	710	11,52	dichter Auswürfling
	737	11,13	dichter Auswürfling
c) Trachyt-Bims		9,15	Probe aus der Sink-Scheide-Anlage in Plaidt

entmischt seien. Die Röntgenaufnahme des Magnetits des Gleesits 710 ergab allerdings, daß eine submikroskopische Entmischung in Magnetit und Ilmenit nicht vorliegt. Für die Röntgenaufnahme wurde die „Mikro 111“ der Fa. C. H. F. Müller mit Diffraktometer benutzt. Zum Vergleich wurden die Werte, die HANAWALT, RINN und FREVEL (1938) für den Magnetit und BARTH und POSNJAK (1934)

Tabelle 12. Vergleichende Gegenüberstellung der Röntgenaufnahmen

Magnetit				Ilmenit nach BARTH und POSNJAK	
Gleesit 710		nach HANAWALT, RINN und FREVEL			
$dA$	$I$	$dA$	$I$	$dA$	$I$
4,85	9	4,85	6	4,5	10
				3,70	40
2,97	28	2,97	28	2,74	100
2,53	100	2,53	100	2,53	90
2,419	6	2,420	4	2,23	40
2,100	28	2,10	32	1,865	60
				1,720	80
1,715	9	1,71	16	1,630	30
1,621	47	1,61	64		
1,616	39			1,504	70
1,485	29	1,483	80		

für den Ilmenitangaben, herangezogen. In der Tabelle 12 sind die Werte zum Vergleich gegenübergestellt.

**g) Der Titanit.** Der Titanit tritt in allen Gleesiten in schönen idiomorph ausgebildeten hellgelben Kristallen, die gelegentlich auch einmal rötlichbraungelb sind, auf. Die Flächenformen (111) und (110) bestimmen die Kristalltracht, die nach KALB charakteristisch ist für Alkaligesteine. Folgende Formen sind außerdem oft zu beobachten: (100), (010), (001), (111), (101) und (112).

Im Dünnschliff ist der Titanit durch das starke Relief und die ausgesprochen rauhe Oberfläche gut zu erkennen.

Die idiomorphe Ausbildung selbst vieler eingewachsener Kristalle kann man in den Dünnschliffen immer wieder beobachten. Die Spaltrisse laufen nicht parallel zu den Kristallflächen. Absonderungserscheinungen und Schichtwachstum konnte nicht festgestellt werden. Verzwillingung nach (100) war dagegen häufig zu erkennen. Im Dünnschliff erschienen die Kristalle nie farblos. Sie zeigten immer einen ganz zarten gelblichen bis grünlichen oder bräunlichen Farbton. Pleochroismus ist ganz vereinzelt zu erkennen und wenn vorhanden, immer nur sehr schwach.

Die Lichtbrechung und die Doppelbrechung der Titanite ist sehr hoch. Der optische Charakter ist positiv. Der Achsenwinkel  $2V_z$  schwankt von  $25-30^\circ$ . Das spezifische Gewicht des Titanits wurde mit Clerici-Lösung an Kristallen bestimmt, die in Drusen aufgewachsen waren.

Slg. Nr. 993 Gleesit, Gleeser Felder  $3,457 \pm 0,002$ .

Slg. Nr. 737 Gleesit, Thelenberg  $3,448 \pm 0,002$ .

**h) Der Apatit.** In den Drusenräumen tritt der Apatit in wasserhellen idiomorphen Kristallen auf. Sie sind sehr nadelig ausgebildet und zeigen stets die Formen (1010) und (1011). Die eingewachsenen Apatite der dunkleren Gleesite dagegen sind von gedrungener Form.

Der Apatit der Gleesite erscheint unter dem Mikroskop im Dünnschliff in bläulich-grauen bis farblosen idiomorphen Prismen. Eine Spaltbarkeit ist nicht festzustellen. Opake Einschlüsse sind sehr selten. Bei den dunklen Gleesiten sind die Hornblende- und Augitkristalle von Apatitnadelchen oftmals regelrecht durchspießt. Bei konoskopischer Betrachtung erscheint der Apatit optisch anomal zweiachsig. Der optische Charakter ist negativ. Die Lichtbrechung der Apatite wurde nach der Prismenmethode der Minimalablenkung an natürlichen Prismenflächen gemessen. Das spezifische Gewicht wurde unter Verwendung von Clerici-Lösung bestimmt. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13. Lichtbrechung und spezifisches Gewicht des Apatits aus Gleesiten

Lichtbrechung und Doppelbrechung	Spez. Gewicht	Auswürflingstyp und Fundort
1. $\omega = 1,6420$ $\varepsilon = 1,6383$ $\Delta = 0,0037$	3,199	Hauyn-Gleesit, Thelenberg
2. $\omega = 1,6426$ $\varepsilon = 1,6378$ $\Delta = 0,0048$		Hauyn-Gleesit, Thelenberg
3. $\omega = 1,6416$ $\varepsilon = 1,6370$ $\Delta = 0,0043$	3,198	Hauyn-Gleesit, Thelenberg
4. $\omega = 1,6422$ $\varepsilon = 1,6379$ $\Delta = 0,0043$		Hauyn-Gleesit, Thelenberg
5. $\omega = 1,6443$ $\varepsilon = 1,6400$ $\Delta = 0,0043$	3,201	Gleesit, Dachsbusch
6. $\omega = 1,6437$ $\varepsilon = 1,6390$ $\Delta = 0,0047$	3,202	Gleesit, Dachsbusch

Nachfolgend noch einige Meßergebnisse an Apatiten aus Hornblenditen. Fundort aller Hornblendite ist der Dachsbusch, nordwestlich des Laacher Sees.

$$\omega = 1,6421-1,6446$$

$$\varepsilon = 1,6373-1,6393$$

$$\Delta = 0,0048-0,0058$$

Das spezifische Gewicht: 3,199—3,201.

## 2. Der modale Mineralbestand

Zur quantitativen Erfassung des Mineralbestandes und zur Feststellung des Streubereiches der Hauptminerale wurden von jeder Gruppe der Gleesite 17 ausgewählte Dünnschliffe mit dem Integrationstisch der Fa. E. Leitz vermessen. Das bei der Eruption gebildete „kaustische Glas“ wurde quantitativ nicht bestimmt. Der Mengenanteil des Glases ist in den meisten Fällen nur sehr gering. Er kann aber sehr groß werden. Dabei kommt es zur vollständigen Auflösung des Kornverbandes. Die einzelnen Körner schwimmen gleichsam in einer Glasgrundmasse. Auswürflinge solcher Art wurden bei der Auswertung nicht verwandt.

Tabelle 14. Integrationsmeßergebnisse (in Vol.-%)

Schliff Nr.	Indikatrix in mm	Sanidin	Plagioklas	Hornblende	Augit	Magnetit Apatit Titanit	Hauyn
a) Hauyn-Gleesite							
133	377,71	78,1	2,9	1,0	7,0	4,6	7,4
300	337,15	78,0	8,9	0,6	3,0	3,7	4,8
139	375,13	67,4	29,3	0,1	1,2	1,8	0,2
54	384,27	72,2	1,1	0,4	4,6	4,8	16,9
42	220,63	65,2	30,2	+	+	1,7	2,9
106	359,11	63,6	30,6	0,8	0,3	4,2	0,5
137	400,66	58,2	27,9	5,9	0,3	2,4	5,3
136	337,75	55,7	24,9	4,2	1,3	4,3	9,6
16	337,80	54,0	26,8	5,4	—	7,7	6,1
49	328,76	53,5	29,1	10,5	0,4	4,9	1,6
751	304,76	42,1	30,4	19,2	0,5	7,8	+
620	332,06	39,2	27,1	12,9	2,3	5,6	12,9
96	247,12	36,1	15,6	31,7	2,7	4,8	9,1
4 (Jo)	255,60	35,3	54,0	5,2	1,6	3,9	1,0
14	234,25	28,2	20,7	37,7	—	6,3	7,1
692	329,05	12,3	47,1	19,4	0,3	6,8	14,4
253	265,86	18,8	51,5	21,4	—	8,1	0,4
b) Hauynfreie Gleesite							
9 (Jo)	485,69	72,5	20,9	+	2,1	4,5	—
626	404,54	50,1	37,6	8,2	0,1	4,0	—
409	382,71	52,6	32,9	8,4	1,1	5,0	—
625	407,00	53,8	28,0	12,6	0,7	4,9	—
43	321,61	17,8	68,3	4,9	4,8	4,2	—
59	442,30	17,3	56,8	14,9	1,3	9,7	—
737	288,43	18,2	45,7	23,3	2,4	10,4	—
1 (Jo)	397,29	10,6	50,8	25,0	2,3	11,3	—
619	350,91	11,5	51,0	20,9	5,0	11,6	—
170	243,89	11,1	14,7	49,2	7,7	17,3	—
411	337,58	10,1	69,4	9,1	4,1	7,3	—
57	419,20	8,2	56,9	23,9	0,3	10,7	—
158	352,56	7,7	37,1	15,7	31,8	7,7	—
157	399,41	5,1	26,3	44,9	5,9	17,8	—
621	224,72	4,3	44,1	35,1	4,8	11,7	—
622	451,54	3,3	45,0	36,3	6,1	9,3	—
630	334,37	3,8	33,0	44,3	4,4	14,5	—

Auffallend war, daß bei der normalen Verglasung oftmals eine Anreicherung des Glases in der unmittelbaren Nähe der dunklen Minerale zu sein schien. Auch war das Glas hier dunkler gefärbt als in der Nähe der Sanidine und Plagioklase.

In der Tabelle 14 sind die Integrationsmeßergebnisse zusammengestellt.

## II. Die hornblendereichen Alkaligabbros

Unter den Auswürflingen, die beim Ausbruch der „grauen Trachyttuffe“ mit an die Erdoberfläche befördert wurden, sind auch solche, die durch ihr dichtes Gefüge und ihre oftmals größere Kristallausscheidung auffallen. Sie sind unter der großen Zahl der verschiedensten Auswürflinge recht selten, vielleicht aber auch nur aus dem Grunde, weil sie sehr leicht übersehen werden, da sie sich megaskopisch von den hauynfreien Gleesiten in der Regel kaum unterscheiden.

Im Dünnschliff zeichnen sich diese Auswürflinge durch ihren Reichtum an basischem Plagioklas aus, der überwiegend aus Labrador und nur untergeordnet

Tabelle 15. *Meßergebnisse an Plagioklasen der Alkaligabbros*

Schliff und Fundort		Maximale Auslöschung $\epsilon^\circ$ in Zone $\perp$ (010) Extremwerte		Anorthit-Gehalt Extremwerte		Probenzahl
358	Laacher See . . . .	36	39	54	59,5	6
202	Laacher See . . . .	35	39	52,5	59,5	9
735	Gleeser Felder. . . .	32,5	39	48,5	59,5	10
404	Gleeser Felder. . . .	33	39	49	59,5	12
403	Gleeser Felder. . . .	33	39	49	59,5	14
402	Gleeser Felder. . . .	32	35	47	53	16

aus Andesin besteht. Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle 15 zusammengestellt.

Der Sanidin, der in den hauynfreien Gleesiten noch 10—50 Vol.-% ausmacht, tritt hier stark zurück und kann sogar fehlen. Er bildet in der Regel die Zwickelmasse zwischen der Hornblende und dem Plagioklas, wie man es bei den Monzoniten beobachten kann. Bei den dunklen Mineralen überwiegt die Hornblende mengenmäßig bei weitem den Augit. Sie ist idiomorph bis hypidiomorph ausgebildet. Der Augit kommt nur in untergeordneten Mengen vor. Er kann sogar fehlen. Verwachsungen von Hornblende und Augit, wie man sie in den Gleesiten oft beobachten kann, fehlen in den Alkaligabbros.

Charakteristisch für die hornblendereichen Alkaligabbros ist das Auftreten von Biotit mit einer mittleren Lichtbrechung von 1,660—1,665 bei kleinem Achsenwinkel. Der Biotit tritt vorwiegend eingewachsen in der Hornblende auf. Auffallenderweise fehlte in den beiden Schliffen, in denen der Biotit in meßbarer Menge vorlag, der Augit vollständig (s. Tabelle 16). Im Falle der Verwachsung

Tabelle 16. *Der quantitative Mineralgehalt der hornblendereichen Alkaligabbrogesteine (in Vol.-%)*

Nr.	Indikatrix in mm	Sanidin	Plagioklas	Horn- blende	Augit	Apatit	Titanit + Magnetit	Biotit
402	358,58	12,6	49,8	21,7	4,8	2,5	8,6	+
403	510,86	4,0	50,9	26,0	1,8	4,5	12,8	+
404	333,76	0,5	63,9	23,7	1,9	3,2	6,8	+
202	416,30	—	53,7	33,5	1,7	5,1	6,0	+
358	289,80	—	61,1	29,2	—	4,8	4,9	+
735	424,58	0,5	52,2	25,2	8,5	3,5	10,1	+
672	1071,61	1,9	54,2	31,7	—	4,2	4,2	3,8
604	397,16	4,2	75,7	10,6	—	1,8	5,0	2,7

von Biotit und Hornblende verlaufen die Spaltrisse des Biotits mit der *c*-Achse der Hornblende parallel. In einigen Fällen dürfte (001) des Biotits parallel (100) der Hornblende liegen. Gelegentlich sind dunkle Ränder um die Biotit-Kristalle zu beobachten, die wohl die Reaktionszone der Umwandlung des Biotits in Hornblende darstellen. Das Auftreten mehrerer gleich orientierter Reste von Biotit in einem Hornblende-Kristall, wie es in mehreren Schliffen beobachtet werden konnte, kann wohl nur so gedeutet werden, daß es sich dabei um Reste eines ursprünglich einzigen Biotitkristalls handelt, der von der Hornblende verdrängt und in einzelne Teile zerlegt wurde (Abb. 4). Eine Ausfransung oder Aufblätterung des Biotits als charakteristisches Zeichen einer intensiven Umwandlung konnte nicht beobachtet werden. Auf diese Erscheinung der Biotitverdrängung wird bei den petrologischen Betrachtungen noch näher eingegangen.



Der Titanit tritt in den Alkaligabbrogesteinen nicht in so reichlicher Menge auf wie in den Gleesiten. Seine Kristallform ist mehr gerundet im Gegensatz zu den Titanit-Kristallen der Gleesite, die überwiegend idiomorph ausgebildet sind.

Der Magnetit der Gesteine ist sehr reich an  $\text{TiO}_2$ . Im Auswürfling 735 von den Gleeser Feldern betrug der  $\text{TiO}_2$ -Gehalt 16,80%. Diese Menge ist im Vergleich

zu den Magnetiten der Gleesite sehr hoch. Auf die Beziehungen des  $\text{TiO}_2$ -Gehaltes der Magnetite in den verschiedenen Auswürflingstypen wird bei den petrologischen Betrachtungen noch näher eingegangen.

Der quantitative Mineralgehalt dieser Auswürflinge wurde auf dem Integrationstisch bestimmt und die Ergebnisse sind in der Tabelle 16 zusammengestellt.

Die gleichzeitig neben den hornblendereichen Alkaligabbrogesteinen stets vorkommenden Auswürflinge von Hornblenditen und Amphiboliten zeigen, daß sich bei der Herausbildung der Gabbrogesteine Kristallisations-differentiationen abgespielt haben. Diese Gesteinsauswürflinge bestehen fast ausschließlich aus Hornblende, Magnetit und Apatit. Daneben



Abb. 3

Abb. 4

Abb. 3. Schliff 347. Hauyn-Gleesit, Laacher See. Zerfressener Hornblende-Kristall. Die Löcher in der Hornblende sind durch Alkalifeldspat-Kristalle ausgefüllt. Nicols //, 1:26

Abb. 4. Schliff 672. Alkali-Gabbro, Grube hinter dem Kloster. Mehrere gleich orientierter Reste von ursprünglich einem einzigen Biotit-Kristall in Hornblende. Die Spaltrisse des Biotit (001) laufen etwa parallel (100) der Hornblende. Nicols //, 1:90

ner Menge Plagioklas auftreten. Er bildet dann stets eine Art Zwickelmasse zwischen den großen Hornblende- und Magnetitkristallen. Titanit ist in diesen Auswürflingen recht selten und fehlt meistens. Die Amphibolithe sind im Gegensatz zu den Hornblenditen schiefrig ausgebildet. Bei ihnen findet man einen lagenweisen Wechsel von Plagioklas- und Hornblende-Magnetit-Anreicherung.

### III. Der Laacher Trachyt und Hauynlatit

Da nach KALB der Laacher Trachyt für alle Umbildungen zu Gleesit mit und ohne Hauyn verantwortlich ist, wurden auch die Feldspäte, insbesondere die Plagioklas der Trachyte und Hauynlatite einer genauen Untersuchung unterzogen.

Der *Laacher Trachyt* kommt nur in Form von Auswürflingen in den „grauen Trachyttuffen“ vor. Eine Einteilung nach der Farbe ist bei den Trachyten nicht möglich. Die Grundmasse der Trachyte schwankt zwischen 45–80 Vol.-%. Folgende Minerale treten als Einsprenglinge in der Grundmasse auf: Sanidin, Plagioklas, Hornblende, Augit, Hauyn, Titanit, Magnetit, Zirkon und Apatit. Abgesehen von der Farbe und dem Grade der Porosität schwankt auch der Glasgehalt der Grundmasse sehr stark. Folgende Extremwerte können beobachtet werden:

a) Die Grundmasse besteht aus vielen Feldspatleistchen neben Hauyn, Pyroxen und feinem Erzstaub. Die Glaszwischenmasse tritt mengenmäßig stark zurück.

b) Die Grundmasse ist vorwiegend glasig. Ihre Färbung schwankt sehr stark.

Der *Laacher Hauynlatit* ist ein Gesteinsauswürfling, der dem Trachyt sehr nahe steht. Er führt den gleichen Mineralgehalt wie der Laacher Trachyt zuzü-

glich Olivin. Aus diesem Grunde wurde er von SCHAEFER (1938) vom Laacher Trachyt abgetrennt. Die Grundmasse des Hauynlatits ist wesentlich einheitlicher als die des Trachyts. Sie ist durchweg dunkel und besteht aus kleinen Kristallen von Augit, Olivin und Biotit. Der Feldspat ist nur in ganz geringem Maße darin vertreten. Im Gegensatz zum Laacher Trachyt ist die Grundmasse arm an Glas und immer sehr dicht.

Tabelle 17. Einige Meßergebnisse von  $2V_x$  an Sanidinen trachytischer Auswürflinge

Schliff Nr.	$2V_x$	Gestein und Fundort	Zahl der Proben
20	34–37°	Hauynlatit, am Laacher Kopf	4
19	33–34°	Hauyntrachyt, Laacher See	3
34	33–37°	Hauyntrachyt, Laacher See	4
368	32–35°	Hüttenbergtrachyt, Dachsbusch	4
369	37–39°	Hüttenbergtrachyt, Dachsbusch	3
735	37–40°	Hüttenbergtrachyt, Dachsbusch	5

Tabelle 18

Nr. und Fundort	Maximale Auslöschung $\epsilon^\circ$ Zone $\perp$ (010) Extremwerte	% Anorthit Extremwerte	Probenzahl
-----------------	--	---------------------------	------------

## a) Meßergebnisse an Plagioklasen des Laacher Trachyts

34	Laacher See . . . . .	19	34	31	51	23
193	Laacher See . . . . .	19	32	31	47,5	18
330	Laacher See . . . . .	20	33	32	49	14
692	Straße Gleys-Laach . . . . .	22	33	34	49	16
693	Nickenicher Kreuz . . . . .	24	35	36	52	20
696	Grube hinter dem Kloster . . . . .	21	31	33	46	15
777	Niedermendig, Tagebau Michels . . . . .	25	32	37,5	47,5	10
779	Grube hinter dem Kloster . . . . .	18	29	30	43	14
780	Laacher See . . . . .	26	31	39	46	16

## b) Meßergebnisse an Plagioklasen des Hauynlatits

18	am Laacher Kopf . . . . .	26	37	39	56,5	13
20	Laacher See . . . . .	23	39	35	59	11
697	Gleeser Felder . . . . .	26	33	39	49	21
35	am Laacher Kopf . . . . .	24	35	36	52,5	10
191	Laacher See . . . . .	20	36	32	54	10
698	Gleeser Felder . . . . .	22	29	34	43	14
699	Gleeser Felder . . . . .	27	32	40	47,5	10
743	Gleeser Felder . . . . .	27	34	40	51	18
744	Gleeser Felder . . . . .	26	31	39	46	14

Tabelle 19. Verteilungsbreite der Plagioklase im einzelnen Auswürfling

Dünnschliff Nr.	16 28,5	18 30	20 32	22 34	24 36	26 38,5	28 41,5	30 44,5	32 47,5	34 50,5	36 54,5	38 58	40° 60,5% An.
--------------------	------------	----------	----------	----------	----------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	----------	------------------

## a) Hauyn-Gleesite

121	x	x	x										
133					x	x	x	x					
757			x		x	x	x	x					
137			x	x		x	x	x	x				
106			x	x		x	x	x	x				
42					x	x	x	x	x				
139						x	x	x	x	x	x		
136					x		x	x	x	x	x	x	
48						x	x	x	x	x	x	x	
16						x	x	x	x	x	x	x	
122							x	x	x	x	x	x	
692							x	x	x	x	x	x	

## b) Gleesite

329			x	x				x	x				
9 (Jo)					x	x	x	x	x				
751					x		x	x	x				
993						x	x	x	x	x			
737							x	x	x	x			
6							x	x		x	x	x	
59							x	x	x	x	x	x	
159							x	x	x	x	x	x	
157							x	x	x	x	x	x	
1								x	x	x			
158								x	x	x	x	x	
170									x	x	x	x	

## c) Hornblendegabbros

202									x		x	x	x
358											x	x	x
735									x	x	x	x	x
402									x	x	x	x	
403									x	x		x	x
404										x	x	x	x

## d) Laacher Hauyntrachyt

779	x	x	x	x		x	x	x		x	x	x	
193		x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	
34		x		x		x	x	x	x	x	x	x	
330			x		x	x	x	x		x	x	x	
696				x	x	x	x	x	x	x	x	x	
692				x		x	x	x	x	x	x	x	
693					x	x	x	x	x	x	x	x	
777						x	x	x	x	x	x	x	
780							x	x	x	x	x	x	

## e) Laacher Hauynlatit

698			x	x	x		x	x	x	x			
20				x	x		x	x	x	x	x		
191							x	x	x	x	x	x	
35							x	x	x	x	x	x	
697							x	x	x	x	x	x	
744							x	x	x	x	x	x	
699								x	x	x	x	x	
743								x	x	x	x	x	
18								x	x	x	x	x	

Das Leitmineral des Hauynlatits ist der Olivin, dessen Farbe von olivgrün bis bräunlichgrün wechselt. Mengenmäßig bildet er 5—25 Vol.-% der Einsprenglingsminerale. Seine Lichtbrechung schwankt zwischen den Werten

$$n_x = 1,657—1,667 \quad n_y = 1,691—1,702.$$

Die Doppelbrechung beträgt 0,034.

Der Achsenwinkel schwankt um 90°.

Das spezifische Gewicht liegt zwischen 3,36—3,39.

Diese Daten sprechen für einen Olivin mit der Zusammensetzung von  $\text{Fo}_{85-90} \text{Fa}_{15-10}$ .

Die Untersuchung der Sanidine zeigte, daß diese mit denen der Gleesite identisch sind. Die Bestimmungsergebnisse des Achsenwinkels  $2V_x$  sind in der Tabelle 17 zusammengestellt. Hierzu vergleiche man auch mit Tabelle 1.

Bei der Untersuchung der Plagioklase zeigte es sich, daß hier im einzelnen Auswürfling noch größere Schwankungen im Anorthit-Gehalt auftraten als bei den Gleesiten. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Tabelle 18 zusammengestellt. Die maximalen Fehler der Messungen sind die gleichen wie schon weiter vorne angegeben.

#### D. Petrologische Betrachtungen

##### I. Laacher Trachyt und Laacher Hauynlatit

Vergleicht man die Ergebnisse der Plagioklasbestimmung (Abb. 5 und Tabelle 19), so fällt es beim Laacher Trachyt und beim Hauynlatit auf, daß der Schwankungsbereich sehr groß ist. Außerdem erkennt man, daß bei der Verteilung der Plagioklase 2 Häufungsstellen auftreten. Über die Lage der Stellen siehe auch Tabelle 20.

Wie die Tabellen 19 und 20 zeigen, unterscheiden sich die Plagioklase der beiden Gesteine nicht wesentlich voneinander. Daß der Hauynlatit in seinem Chemismus basischer sein muß als der Laacher Trachyt, ist durch seine Olivinführung ersichtlich. Die Tatsache, daß die Plagioklase in ihrer Zusammensetzung so stark schwanken, ist für ein Ergußgestein sehr ungewöhnlich. Im allgemeinen nimmt man bei den Einsprenglingsmineralen an, daß sie als intratellurische Bildungen des Magmas bei ihrer Kristallisation sich im Gleichgewicht mit der Schmelze befanden. Diese hier vorhandenen Schwankungsbreiten können aber unmöglich einem Gleichgewichtszustand zugeordnet werden. Offensichtlich ist also die Herausbildung dieser Gesteine durch Assimilationsvorgänge sehr stark beeinflusst worden. Die Ansicht, daß diese Gesteine durch Mischung basaltischer und trachytischer Massen entstanden sind, wurde von WOLF und BRAUNS vertreten, von LASPEYRES und BRUHNS und SCHAEFER verworfen. Da in den Trachyt- und Latitauswürflingen der Leuzit fehlt, welcher geradezu als Leitmineral für die tephritischen Gesteine des Laacher Seegebietes anzusehen ist, schließt SCHAEFER, daß das Latitmagma nichts mit dem tephritischen Magma zu tun hat.

Das Fehlen von Leuzit in den trachytischen und latitischen Auswürflingen steht aber nicht im Widerspruch zur migmatitischen Bildung dieser Gesteine

Tabelle 20. Verteilungsbreite und Lage der Häufungsstellen beim Laacher Trachyt und Hauynlatit

	Extremwerte in % Anorthit	Häufungsstellen % (Anorthit)	
		1	2
Laacher Trachyt .	30 und 55	35—39	41—48
Hauynlatit . . . .	34 und 61	35—39	41—52

aus trachytischen und basaltischen Massen. BOWEN und TUTTLE (1950), die das System  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{—NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$  untersuchten, stellten experimentell fest, daß die Bildung des Leuzits im Gleichgewicht mit den Alkalifeldspäten abhängig ist vom Wasserdampfdruck. Auf Grund der Ergebnisse ihre Arbeit ist also das Fehlen des Leuzits in den trachytischen und latitischen Auswürflingen kein Beweis gegen die Annahme der assimilativen Bildung dieser Gesteine. Die Un-

gleichgewichtsverhältnisse in den Auswürflingen zeigen, daß es den Laacher Trachyt im eigentlichen Sinne nicht mehr gibt. Bei den Auswürflingen handelt es sich daher um ein Mischungsprodukt (Migmatit).

## II. Die Gleesite

Die Frage der Genese der Gleesite mit und ohne Hauyn ist gleichfalls stark umstritten. Die mineralische Zusammensetzung dieser Auswürflinge zeigt aber, daß sie in keiner Weise mit den Nosean-sanidiniten in Verbindung zu bringen sind.

Die Untersuchung der *Plagioklase* ergab, daß Syenite als Ursprungsgesteine für die Umwandlung durch das alkalisyenitische Magma nicht in Frage kommen. Weiterhin zeigte es sich, daß der Anorthit-Gehalt der Plagioklase der Gleesite in weiten Breiten schwankt (Abb. 5 und Tabelle 21). Der Schwankungsbereich im Anorthit-Gehalt der Plagioklase im einzelnen Auswürfling ist nicht so groß wie bei den Trachyten und Latiten. Er beträgt 6—8% Anorthit, was im Ver-

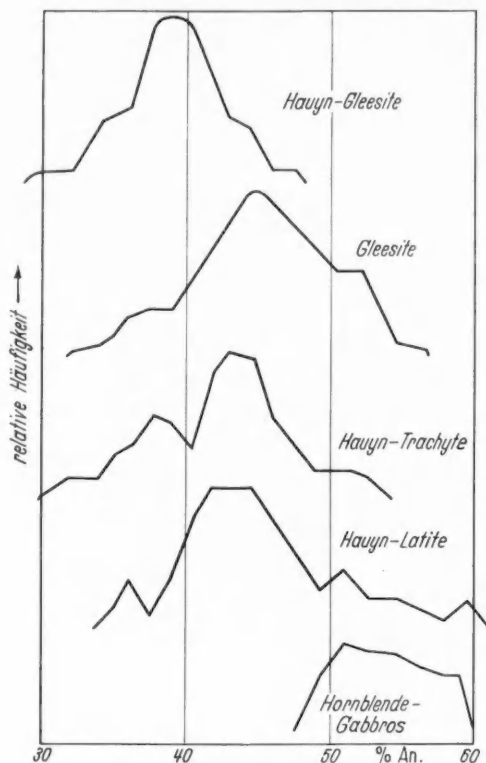


Abb. 5. Diagramm zur Häufigkeitsverteilung der Plagioklase in den verschiedenen Auswürflingstypen

gleich mit den Trachyten und Latiten und unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit fast noch als normal bezeichnet werden kann.

Beim Vergleich der Häufigkeitsstelle der Hauyn-Gleesite mit der ersten Häufigkeitsstelle der Laacher Trachyte und Latite stellt man fest, daß sie ganz gut übereinstimmen. Aus dieser Tatsache läßt sich der Schluß ziehen, daß die Plagioklase mit einem ungefähren Gehalt von 28—38% Anorthit die ursprünglich trachyteigenen Bildungen sind. Die basischeren Plagioklase der Auswürflinge stammen aus den assimilierten Gesteinen. Über die Beziehungen bei den Plagioklassen zwischen den Alkaligabbros und den Hauyn-Gleesiten geben uns die Tabellen 14, 16, 19 und die Abb. 5 Aufschluß. Ausgehend von den basischen Differentiationsprodukten der Gabbros, den Hornblenditen, nimmt die Menge der Plagioklase von 0 bis etwa 60 Vol.-% bei den Gabbros zu, um dann in Richtung auf die Hauyn-Gleesite mengenmäßig kontinuierlich auf 30—10 Vol.-% wieder abzunehmen. Parallel mit dieser Mengenabnahme verläuft die Abnahme im



Anorthit-Gehalt. In den Alkaligabbros handelt es sich um Labradorite, in den Gleesiten sind es Andesine bis Oligoklase.

Die gleichen Verhältnisse finden wir in den Laacher Trachytbimstufen. So findet man in den hellen Bimstufen, die bei der Eruption zuerst ausgeworfen wurden und das noch nicht erstarrte Restmagma des Trachyts darstellen, als Plagioklase Oligoklase und Andesine, in den jüngeren Tuffen, den sog. grauen Trachyttuffen, Andesine und Labradorite vor.

Der *Sanidin*, der in den Hornblenditen fehlt und in den Gabbro-Auswürflingen in ganz untergeordneter Menge, bis etwa 5 Vol.-% vorhanden sein kann, ist in seiner überwiegenden Mehrzahl das Bildungsprodukt des alkalisyenitischen Magmas. In den Gleesiten zeigt sich dieses besonders schön an der gelegentlich zu beobachtenden gesetzmäßigen Verwachsung des Sanidin mit Plagioklaskristallen. Möglicherweise handelt es sich bei den Plagioklasen in den Sanidiniten um Relikte assimilierter Gesteine, beweisen läßt sich diese Annahme aber nicht (Abb. 6).

Mengenmäßig nimmt der Sanidin in Richtung von den Alkaligabbros auf die Hauyn-Gleesite zu bis etwa 80 Vol.-%. Es handelt sich bei dem Sanidin um einen natriumreichen Sanidin mit etwa 40—45% Albit in homogener Mischung. Den gleichen Sanidin findet man auch in den Trachyt- und Hauyn-Latit-Auswürflingen, wo er 35—75 Vol.-% bzw. 10—35 Vol.-% der Einsprenglingsminerale ausmacht, und im Trachytbims.

Die *Hornblende* bildet in den Hornblenditen mit rund 70 Vol.-% den dominierenden Bestandteil. In den Gabbrogesteinen ist sie mit 20—35 Vol.-% der Hauptbestandteil der dunklen Minerale. Über die hauynfreien Gleesite (mit etwa 20—35 Vol.-%) nimmt sie in Richtung auf die Hauyn-Gleesite (mit etwa 3 bis 15 Vol.-%) mengenmäßig ab. In den Laacher Trachyten und Hauynlatiten bildet sie bis zu 15 Vol.-% der Einsprenglingsminerale. Der mengenmäßige Anteil der Hornblende in der Schwermineralfraktion der einzelnen Tuffhorizonte, der in Tabelle 22 zusammengestellt ist, zeigt, daß erst in den grauen Trachyttuffen die Hornblende stark hervortritt.

Beim *Augit* finden wir die entgegengesetzte Entwicklung wie bei der Hornblende. Er nimmt in Richtung auf die Hauyn-Gleesite mengenmäßig zu. Während die Hornblende in den Trachyten und Hauynlatiten etwa gleich stark vertreten ist, kommt der Augit in den Hauynlatiten reichlicher vor als in den Trachyten. In den Trachyttuffen verhält sich der Augit gleichfalls umgekehrt wie die Hornblende (Tabelle 22).

Vom *Hauyn*, der in allen basischen Gesteinen, wie Hornblenditen, Gabbros und basischen Gleesiten, fehlt, kann sicher behauptet werden, daß seine Bildung stets vom alkalisyenitischen bzw. trachytischen Magma hervorgerufen wurde. Seine Verteilung in den Auswürflingen ist starken Schwankungen unterworfen. Mengenmäßig tritt er in den Hauyn-Gleesiten bis zu 15 Vol.-% auf, im Trachyt bis zu 14 Vol.-% und im Hauynlatit bis zu 5 Vol.-% der Einsprenglingsminerale.

Der *Apatit* findet sich ebenfalls, wenn auch durchweg nur in geringer Menge in allen Typen der Auswürflinge und im Trachyttuff. In den Hornblenditen und Alkaligabbros bildet er überwiegend gedrungene Kristalle, die etwa 4 Vol.-%

Tabelle 21. Verteilungsbreite und Lage der Häufigkeitsstellen bei den Plagioklasen der Gleesite

	Extremwerte % Anorthit	Häufig- keitsstellen % Anorthit
Hauyn-Gleesite . . .	29 und 48	34—42
Hauynfreie Gleesite .	35 und 52	40—50

im Durchschnitt ausmachen. Beim Übergang von den Alkaligabbros zu den Gleesiten tritt die langprismatische Ausbildung stärker hervor. In den Trachyten und Hauynlatiten ist der Apatit recht selten. Megaskopisch ist er nicht zu erkennen. Somit kann das seltene Auftreten einzelner größerer Kristalle in diesen Auswürflingen nur dadurch erklärt werden, daß es sich bei ihnen um Relikte assimilierter Gesteinsbruchstücke handelt. Eine auffällige Anreicherung ist auch in den Trachyttuffen nicht zu beobachten, wie Tabelle 22 zeigt. Er tritt, wie zu erwarten, in den grauen Trachyttuffen etwas reichlicher auf als in den weißen Tuffen.

Tabelle 22. *Anteile der Schwerminerale (ohne Magnetit) in den verschiedenen Bimsschichten (nach FRECHEN 1953). (Angaben in Gewichts-%)*

	Augit	Hornblende	Apatit	Titanit	Aussehen der Tuffe
LST 5	59,2	30,2	7,4	1,6	graue Tuffe
	65,0	28,5	6,5	—	
	67,9	28,1	2,3	—	
	61,4	34,1	2,6	1,9	
LST 4	80,6	8,1	6,5	2,4	(uneinheitlich)
	81,1	8,2	3,3	1,2	
LST 3	84,3	7,8	3,5	1,8	grau-weiß gemischt
	82,5	8,9	4,7	3,0	
LST 2	87,7	7,0	3,6	1,7	weiße Tuffe
	86,8	6,5	4,2	1,7	
LST 1	86,9	5,3	3,1	3,5	
	88,4	6,1	4,0	1,8	
MT 4	91,0	< 1,0	3,6	3,6	
MT 3	92,7	< 1,0	3,7	1,8	
MT 2	94,3	< 1,0	1,9	1,9	
MT 1	91,1	1,8	3,5	1,8	

LST = Laacher See-Tuff; MT = Meerboden-Tuff.

den miarolithischen Hohlräumen als jüngste pneumatolytische Bildungen entstanden sind. Die Magnetite, die in dichten Gleesiten eingewachsen auftraten, zeigen einen  $\text{TiO}_2$ -Gehalt von 10–12 Gew.-%. In diesen Tatsachen kann man einen Hinweis auf die Herkunft des Titans zur Herausbildung des Titanits sehen, den man in allen Gleesiten reichlich findet. Wenn der Magnetit der assimilierten Gesteine magmatischer Herkunft einen so hohen  $\text{TiO}_2$ -Gehalt aufweist, nach der Umbildung aber nur noch die Hälfte des ursprünglichen  $\text{TiO}_2$ -Gehaltes enthält, so besteht kein Zweifel, daß sich das Titan in neuen Mineralen konzentriert.

Auffällig ist auch die Tatsache, daß in den meisten Alkaligabbros Biotit auftritt, wenn auch in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle nur akzessorisch und nur in wenigen Fällen in meßbarer Menge. Da der Biotit fast immer in Form von „reliktischen Einschlüssen“ in Hornblende-Kristallen vorkommt, ist die Möglichkeit einer Neubildung nicht gegeben. Bedingung für die Bildung des Biotits war ein Reichtum der Schmelze an Wasser. Mit fortschreitender Kristallisation nahm jedenfalls der Wasserdampfdruck des Magmas ab, so daß es nunmehr zur Ausscheidung von Hornblende und zuletzt sogar von Augit kommt. In diesem späteren Verlauf wurde dann der Biotit von der Hornblende resorbiert. Eine

Interessant sind die Ergebnisse der  $\text{TiO}_2$ -Bestimmungen an den Magnetiten. Der Magnetit, der in allen beschriebenen Auswürflingen vorkommt, weist im  $\text{TiO}_2$ -Gehalt erhebliche Schwankungen auf. Erz-mikroskopisch zeigen die verschiedenen Proben keine Unterschiede. Ilmenit-Entmischung konnte auch röntgenographisch nicht festgestellt werden. In den Magnetiten der Alkaligabbro-Auswürflinge wurden chemisch  $\text{TiO}_2$ -Gehalte von 16–17 Gew.-% nachgewiesen, in den Magnetiten des weißen Trachyttuffs nur rund 9 Gew.-%. Dieser Gehalt von rund 8–9 Gew.-% fand sich stets bei den Magnetiten der Gleesite wieder, die in

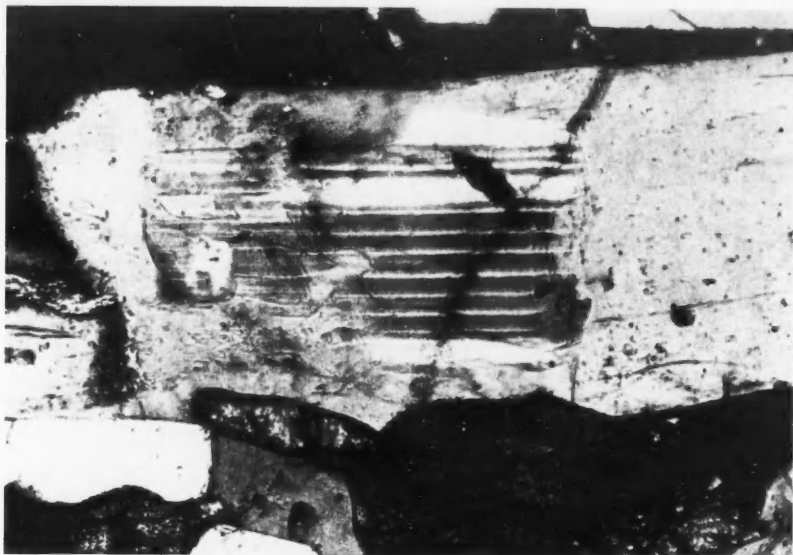


Abb. 6

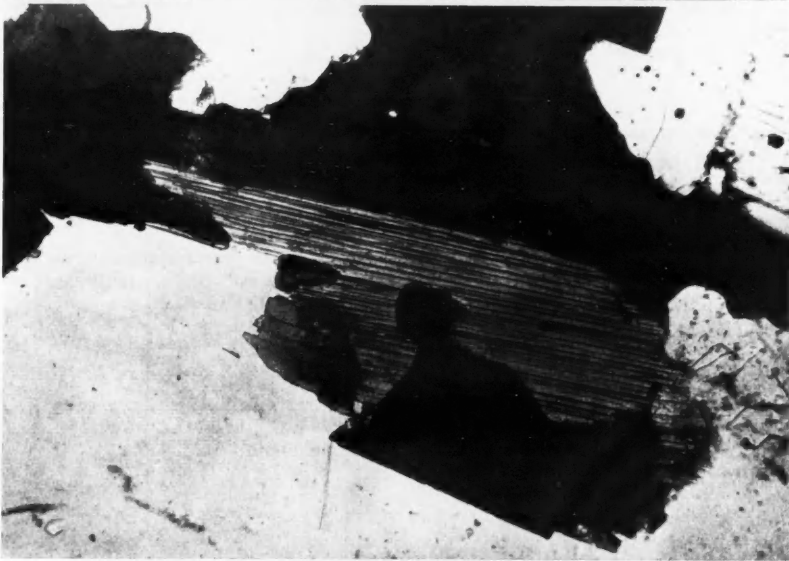


Abb. 7

Abb. 6. Schliff 10. Gleesit, Laacher See. Orientierte Verwachsung von älterem Plagioklas mit jüngerem Alkalifeldspat. Nicols +, 1:100

Abb. 7. Schliff 358. Alkali-Gabbro, Laacher See, N-Seite. Biotit in Hornblende übergehend. Daneben Plagioklas (im Bilde hell). Nicols //, 1:50

intensive Umwandlung des Biotits ist aber nicht festzustellen, da die dafür charakteristischen Merkmale wie Ausfransung und/oder Aufblätterung nicht zu beobachten sind (Abb. 7). Diese Umkehrung des Reaktionsprinzips nach BOWEN

Biotit → Hornblende → Augit

kann nur durch Änderung der p-t-Bedingungen während der Kristallisation erklärt werden, z.B. durch Verlagerung des Magmenherdes in höhere Bereiche der Erdkruste.

Tabelle 23. Zusammenstellung der charakteristischen Mengen-

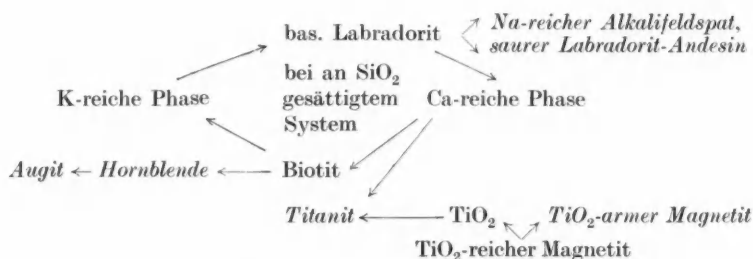
	Magnetit % $\text{TiO}_2$	Apatit	Titanit	Hauyn
Bims a) Laacher See-Tuff b) Meerboden-Tuff	a) und b) $\varnothing$ 9 %	a) 2,5—7,5 % der schweren Fraktion b) 2—3,5 % der schweren Fraktion (nach FRECHEN)	a) $\varnothing$ 2 % der schweren Fraktion b) $\varnothing$ 2 % der schweren Fraktion (nach FRECHEN)	in ziemlicher Menge vorhanden (geschätzt)
a) Trachyt b) Latit	nicht bestimmt	fehlt oder nur sehr wenig vorhanden	wenig vorhanden	in schwankender Menge vorhanden: a) bis 14 Vol.-% der Einsprenglingsminerale b) bis 5 Vol.-% der Einsprenglingsminerale
Hauyn-Gleesit	Drusen-Kristalle $\varnothing$ 8—9 % eingewachsene Drusen-Kristalle 10—12 %	wenig, aber stets vorhanden	wenig bis ziemlich, stets vorhanden	stark schwankender Gehalt, von Spuren bis 15 Vol.-%
	zusammen etwa $\varnothing$ 4—5 Vol.-%			
Hauynfreie Gleesite	Drusen-Kristalle 8,5—9,5 % eingewachsene Drusen-Kristalle rund 12 %	2—3 Vol.-%	3—4 Vol.-%	fehlt
Gabbros	bis fast 17 %	$\varnothing$ 4 Vol.-%	$\varnothing$ 5 Vol.-%	fehlt
Hornblendit	nicht bestimmt	reichlich vorhanden	durchweg fehlend	fehlt

Eine Umkehrung der Bowenschen Reaktionsreihe beschreibt KARAMATA (1956) von den Granodioritmassen der Boranje und Kopaoniks in Serbien. Die in der Tiefe des Magmenherdes zuerst gebildeten Minerale, Andesin und Biotit, werden nach Änderung der p-t-Bedingungen unter den neuen Bedingungen instabil und von den sich nunmehr ausscheidenden Mineralen, Hornblende und natriumreichen Orthoklas verdrängt.

Ähnliche Verhältnisse können durchaus bei der Umbildung des Gabbros zu den dunklen hauynfreien Gleesiten geherrscht haben. Auch hier wurde der Biotit und der zuerst gebildete Labradorit in Mitleidenschaft gezogen. Unter Einbeziehung des  $\text{TiO}_2$ , welches bei der Umlagerung des Magnetits frei wird, würde das Diagramm, analog zu KARAMATA, in diesem Falle wie folgt aussehen:

## verhältnisse in den verschiedenen Auswürflingstypen und Tuffen

Augit	Hornblende	Sanidin	Plagioklas
a) 60—90 % der schweren Fraktion b) 91—95 % der schweren Fraktion (nach FRECHEN)	a) 6—8 % (LST 5, 28—34 %) b) $\approx$ 1 % der schweren Fraktion (nach FRECHEN)	Natron-Sanidin und Anorthoklas	dunkler Bims: Andesin-Labrador heller Bims: Oligoklas-Andesin (nach FRECHEN)
a) 4—15 % der Einsprenglinge b) 2—15 % der Einsprenglinge (Vol.-%) (nach SCHAEFER)	a) 1—12 % der Einsprenglinge b) 2—15 % der Einsprenglinge (Vol.-%) (nach SCHAEFER)	a) 35—75 % der Einsprenglinge b) 10—35 % der Einsprenglinge (Vol.-%) (nach SCHAEFER)	a) 15—40 Vol.-% der Einsprenglingskristalle Andesin-Labrador 30—35 % Anorthit b) 10—36 Vol.-% der Einsprenglingskristalle Andesin-Labrador 34—61 % Anorthit (nach SCHAEFER)
Augit bis Ägirin-augit bis 7 Vol.-%	$\approx$ 5—15 Vol.-% Extremwerte 0—35 Vol.-%	20—80 Vol.-% Natron-Sanidin	$\approx$ 50—40 Vol.-% Oligoklas-Andesin Häufigkeitsmaximum bei 34—44 % Anorthit
$\approx$ 5 Vol.-%	$\approx$ etwa 25 Vol.-%	4—50 Vol.-%	Menge $\approx$ 40—50 Vol.-% Andesin-Labrador mit 35—52 % Anorthit
$\approx$ 2,5—3 Vol.-%	$\approx$ etwa 30 Vol.-%	0—4 Vol.-%	$\approx$ 50—60 Vol.-% überwiegend Labrador, gelegentlich auch Andesin 45—60 % Anorthit Häufigkeitsmaximum bei 50—55 % Anorthit
fehlt	dominierender Bestandteil	fehlt	wenig bis fehlend, meist in der „Mesostasis“ vorhanden. Alle Übergänge zum Hornblende-Gabbro möglich



Der zuerst gebildete basische Labradorit und Biotit werden im Verlauf der fortschreitenden Kristallisation instabil und verdrängt. Das aus dem Biotit freiwerdende Kalium reagiert mit dem Labradorit, der dabei in natriumreichen



Alkalifeldspat und möglicherweise auch in saureren Labradorit bis Andesin übergeht. Dabei wird Calcium frei, welches seinerseits einmal mit dem Biotit in Reaktion treten kann unter Neubildung von Hornblende und Augit, zum anderen mit dem freigewordenen  $\text{TiO}_2$  unter Neubildung von Titanit. Die Reaktionsendprodukte, natriumreicher Alkalifeldspat und/oder Labradorit-Andesin, Titanit sowie Hornblende und Augit, sind durch Schrägdruck hervorgehoben.

Eine andere Möglichkeit, die zur Herausbildung des Titanits führen kann, besteht in der Uralithisierung von  $\text{TiO}_2$ -reichen Augiten. In den Gleesiten beobachtet man gelegentlich Augit-Relikte in Hornblende-Kristallen. Bei diesen Augiten kann es sich nicht um trachyteigene Bildungen handeln, sondern nur um Relikte von Fremdgesteinen, die in der Tiefe vom trachytischen Magma assimiliert wurden. Dabei wurde CaO und  $\text{TiO}_2$  frei, letzteres auf Grund der geringeren Aufnahmefähigkeit der Hornblende für  $\text{TiO}_2$ .

Hieraus ist zu ersehen, daß die Titanitbildung auf zwei verschiedenen Wegen erfolgt sein kann. Beide Wege würden bei der Metamorphose parallel laufen.

Mengenmäßig kommt der Titanit in allen Auswürflingstypen und in den verschiedenen Bimshorizonten mit geringen Schwankungen vor. In den Alkali-gabbros und den dunklen Gleesiten bildet er etwa 5 Vol.-% im Durchschnitt, in den Hauyn-Gleesiten etwa 2—3 Vol.-%. In den Trachyt- und Hauynlatit-Auswürflingen ist er auch stets vorhanden, doch bleibt seine Menge unter den Einsprenglingsmineralen stets sehr klein. Bei diesen Kristallen ist aber die Verzwillingung nach (100) wesentlich häufiger zu beobachten als in den Gleesiten.

Über den Anteil des Titanits in den verschiedenen Horizonten des Trachytuffes gibt Tabelle 22 Auskunft.

In allen Auswürflingen der verschiedenen Arten tritt Glas in mehr oder weniger großer Menge auf. Es liegt zwischen den Kristallen und verkittet sie. Für die Glasbildung gibt es nun 2 Möglichkeiten: Entweder handelt es sich bei dem Glas um eine ursprüngliche Restschmelze oder aber es verdankt seine Entstehung einer letzten Hitzeeinwirkung auf die Auswürflinge bei der Eruption, wobei es unter Einwirkung alkalireicher Gase zu Aufschmelzungen gekommen ist: Kaustische Verglasung.

Bei der Betrachtung der Grundmasse der trachytischen Auswürflinge stellt man fest, daß sie in der überwiegenden Mehrzahl fast vollständig mikrokristallin entglast ist. Lediglich in den Trachyt-Auswürflingen, welche stark aufgebläht sind, findet man größere Glasmengen. Selbst im Trachyt-Bims ist eine Entglasung, wenn auch nur in geringem Maße, feststellbar.

Da die Gleesite auf Grund ihrer lockerkörnigen Ausbildung einer Durchgasung, welche Aufschmelzungserscheinungen in Form von zum Teil schlierigen Glassäumen um die Kristalle herum hervorrufen kann, keinen nennenswerten Widerstand entgegenzusetzen vermochten, zum anderen das Glas auch keinerlei mikrokristalline Entmischung optisch erkennen läßt, kann es sich in allen diesen Auswürflingen nur um „kaustisches Glas“ handeln.

In der Tabelle 23 sind die charakteristischen Mengenverhältnisse der einzelnen Minerale in den verschiedenen Auswürflingstypen und den Tuffen übersichtlich zusammengestellt.

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die hauynführenden und mit diesen genetisch verwandten Auswürflinge des Laacher Seegebietes — Gleesite mit und ohne Hauyn, Alkaligabbros mit den Hornblenditen sowie Laacher Trachyt und Hauynlatit — beschrieben. Die erhaltenen Ergebnisse bei der Untersuchung dieser Auswürflinge lassen folgendes erkennen:

1. Die Genese des Laacher Trachyts und Hauynlatits ist durch Assimilationsvorgänge sehr stark beeinflusst worden. Es handelt sich bei ihnen nicht mehr um eigentliche Ergußgesteine, sondern um „Migmatite“. Das Fehlen des Leuzits in diesen Auswürflingen kann auf Grund experimenteller Untersuchungsergebnisse von BOWEN und TUTTLE nicht mehr als Beweis dafür gelten, daß bei der Herausbildung dieser Auswürflinge basaltisches Magma nicht von entscheidender Bedeutung war.

2. Als Ausgangsgesteine, die durch das Laacher Trachyt magma in Gleesite umgewandelt wurden, sei es durch Aufschmelzung oder durch pneumatolytisch-metasomatische Einwirkung, kommen Gesteine in Frage, die als Differentiationsprodukte eines alkaligabbroiden Magmas anzusprechen sind. Es handelt sich hierbei um Hornblendite, hornblendereiche Alkaligabbros und vielleicht Monzonite.

Diese Ausgangsgesteine lassen eine Kristallisationsabfolge erkennen, die der nach BOWEN entgegengesetzt verläuft.

Biotit → Hornblende → Augit.

Diese Erscheinung wird durch Änderung der p-t-Bedingungen bei der Kristallisation gedeutet, z.B. durch Verlagerung des Magmenherdes beim Aufstieg in höhere Bereiche der Erdkruste.

3. Die gleiche Kristallisationsabfolge finden wir bei den Gleesiten. Auch hier finden wir als Erstausscheidung bei den dunklen Mineralen Hornblende, die im weiteren Verlauf der Kristallisation von dem Augit abgelöst wird.

4. Die in den Hornblende-Kristallen der Gleesite oft zu beobachtenden relik-tischen Einschlüsse von Augit können nur so gedeutet werden, daß es sich bei ihnen um Relikte von Gesteinen handelt, die sonst das trachytische Magma vollständig assimiliert hat.

5. Der Titanit-Reichtum der Gleesite entspringt 2 Umwandlungsprozessen:

a) Durch Umlagerung von  $\text{TiO}_2$ -reichen Magnetiten der primären Hornblendite und Alkaligabbros unter gleichzeitiger Umwandlung des Biotits und des basischen Plagioklases, wobei außer Titanit Hornblende und natriumreicher Alkalifeldspat entstand.

b) Durch Uralitisierung titanreicher Augite durch das trachytische Magma.

6. Das in allen Auswürflingen mehr oder weniger auftretende Glas wurde durch die nochmalige starke Erhitzung aller Auswürflinge unter Mitwirkung alkalireicher Gase bei der Eruption gebildet. Kaustische Verglasung.

### Anhang. Röntgen-Aufnahmen

Die folgenden Röntgenaufnahmen wurden mit dem Röntgenapparat „Mikro 111“ mit Diffraktometer der Fa. C. H. F. Müller aufgenommen. Die Korngröße der untersuchten Präparate war  $< 6 \mu$ . Verwendet wurde  $\text{CoK}_\alpha$ -Strahlung mit Fe-Filter.

<i>Sanidin</i> Hauyn-Gleesit Laacher See Slg. Nr. 751		<i>Plagioklas</i> Hauyn-Gleesit Laacher See Slg. Nr. 751		<i>Hauyn</i> Hauyn-Gleesit Gleeser Felder Slg. Nr. 699		<i>Magnetit</i> Gleesit Gleeser Felder Slg. Nr. 710 11,52 % TiO <sub>2</sub>		<i>Titanit</i> Gleesit Thelenberg Slg. Nr. 737	
<i>dA</i>	<i>I</i>	<i>dA</i>	<i>I</i>	<i>dA</i>	<i>I</i>	<i>dA</i>	<i>I</i>	<i>dA</i>	<i>I</i>
6,45	11	4,022	36	6,40	37			4,922	27
5,87	8	3,874	13	4,53	4	4,85	9	3,225	100
5,10	5	3,750	42	3,697	100	2,97	28	2,983	80
4,43	4	3,634	21	2,864	12	2,53	100	2,603	57
4,14	29	3,467	9	2,615	18	2,419	6	2,584	32
3,897	15	3,368	12	2,424	5	2,100	28	2,280	11
3,745	45	3,196	95	2,418	5	1,715	9	2,266	8
3,597	7	3,174	100	2,268	5	1,621	47	2,228	8
3,445	27	3,131	30	2,264	5	1,616	39	2,105	13
3,245	72	3,013	18	2,138	10	1,485	29	2,061	16
3,212	100	2,934	18	2,135	10			1,801	8
2,966	29	2,926	15	1,932	3			1,742	11
2,895	20	2,838	15	1,780	6			1,705	11
2,876	10	2,647	7	1,776	5			1,645	17
2,761	12	2,519	16	1,656	3			1,556	16
2,554	20	2,507	16	1,604	5			1,497	24
2,530	7	2,444	3					1,418	11
2,466	5	2,409	6					1,346	10
2,409	5	2,372	4					1,305	6
2,352	5	2,217	4						
2,311	4	2,141	7						
2,234	5	2,120	6						
2,195	6	2,015	4						
2,165	15	1,989	4						
2,109	7	1,924	4						
2,076	4	1,878	7						
1,977	4	1,848	6						
1,950	7	1,831	9						
1,890	6	1,797	6						
1,881	5	1,774	9						
1,839	5	1,747	4						
1,789	14	1,724	4						
1,749	5								
1,666	4								
1,645	4								

## Literatur

AHRENS, W.: Beiträge zur Kenntnis der Phonolithe und Trachyte im Laacher Seegebiet. Chem. d. Erde 5, 1—21 (1930). — Geologisches Wanderbuch durch das Vulkangebiet des Laacher Sees. Stuttgart 1930. — Erläuterungen zu Blatt Burgbrohl, Nr 3213 d. Geol. Karte von Preußen, Lief. 329. 1936. — BARTH, F. W., and E. POSNJAK: The crystal structure of Ilmenit. Z. Kristallogr. 88, 265—270 (1934). — BARTH, T. F. W.: Die Pegmatitgänge der Kaledonischen Intrusivgesteine im Seiland-Gebiet. Skr. Utgitt a. d. Norske Videnskaps-Acad. i Oslo. I. math.-naturw. Kl. 1927. — BARTH, T. F. W., C. W. CORRENS u. P. ESKOLA: Die Entstehung der Gesteine. Berlin 1939. — BOWEN, N. L.: The evolution of igneous rocks. New York 1956. — BOWEN, N. L., and O. F. TUTTLE: The system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>—KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>—H<sub>2</sub>O. J. Geology 58, 489—511 (1950). — BRAUNS, R.: Über Laacher Trachyt und Sanidinit. S.-B. der Ges. für Natur- u. Heilk., Bonn 1911. — Die Kristallinen Schiefer des Laacher Seegebietes und ihre Umwandlung zu Sanidinit. Stuttgart 1911. — Der Laacher Trachyt und seine Beziehungen zu anderen Gesteinen des Laacher Seegebietes. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. 41, 420—436 (1916). — Der Apatit aus dem Laacher Seegebiet. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. 46, 60—92 (1916). — Die phonolithischen Gesteine des Laacher Seegebietes. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. 46, 1—116 (1921). — Die Mineralien der Niederrheinischen Vulkangebiete. Stuttgart 1922. — Die chemische Zusammensetzung der Basaltlaven aus dem Laacher Seegebiet. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A 56, 468—498 (1927). — BRUHNS, W.: Die Auswürflinge des Laacher Sees in ihren petrographischen und genetischen Beziehungen. Verh. nat.-hist. Ver. 48, 282—354 (1892). — BURRI, W. C.: Optische Orientierung von zwischen Hoch- und Tieftemperaturform gelegenen Über-

gangsstadien beim Plagioklas. Z. Kristallogr. **108**, 15—43 (1956). — BRÖGGER, W. C.: Die Eruptivgesteine des Kristianagebietes. IV. Das Fengebiet von Telemark, Norwegen. Kristiana 1921. — CHAISSON, U.: The optics of triclinic Adularia. J. Geology **58**, 537—547 (1950). — CHAYES, F.: Relations between compositions and indices of refraction in natural plagioclase. Amer. J. Sci., Bowen-Vol. **1952**, 85—105. — CHUDOBA, K.: Über die Feldspäte der „Sanidinite“ aus dem Laacher Seegebiet. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd., Abt. A **64**, 443—476 (1931). — CLAISSE, F.: A roentgenographic method for determining plagioclases. Amer. Mineralogist **35**, 412—420 (1950). — DAVIS, G. L., and O. F. TUTTLE: Two new crystalline phases of the Anorthit-composition.  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ . Amer. J. Sci., Bowen-Vol. **1952**, 107—114. — DECHEN, H. v.: Geognostische Beschreibung des Laacher Sees und seiner vulkanischen Umgebung. Verh. nat.-hist. Ver. **20**, 121—364 (1864). — DITTMAR, C.: Mikroskopische Untersuchung der aus kristallinen Gesteinen, besonders aus Schiefen herrührenden Auswürflingen des Laacher Sees. Diss. Bonn 1887. — DONNAY, G., and J. H. D. DONNAY: The symmetrie change in the high-temperature alkali-feldspars series. Amer. J. Sci., Bowen-Vol. **1952**, 115—132. — DRESSEL, L.: Mitteilungen vom Laacher See. I. Der Laacher Trachyt und seine Beziehung zu den anderen Auswürflingen und Laven. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. **1870**, 559—584. — ERDMANNSDÖRFER, O. H.: Grundlagen der Petrographie. Stuttgart 1924. — FISCHER, G.: Über die Verbreitung und Entstehung der Titanitflecken-Gesteine im Bayerischen Wald. Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1926**, 155—168. — FRECHEN, J.: Vorgänge der Sanidinit-Bildung im Laacher Seegebiet. Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **26**, 147—186 (1947). — Der Rheinische Bimsstein. Wittlich 1953. — GAY, P.: The structures of the plagioclase feldspars. Min. Mag. **31**, 21—40 (1956). — A note on Albite twinning in plagioclase feldspars. Min. Mag. **31**, 301—305 (1956). — GAY, P., and N. L. BOWEN: The structures of the plagioclase feldspars. VII. The heat treatment of intermediate plagioclases. Min. Mag. **31**, 306—313 (1956). — GAY, P., and J. V. SMITH: Phase relations in the plagioclase feldspars in the composition range  $\text{An}_0$ — $\text{An}_{70}$ . Acta crystallogr. **8**, 64—65 (1955). — GOLDSCHMIDT, V. M.: Die Kontaktmetamorphose im Kristiana-Gebiet. Vidensk. Skr. I. math.-naturw. Kl. 1911, Nr 1. Kristiana. — GOLDSMITH, J. R., and F. LAVES: The microcline-sanidine stability relations. Geochim. et Cosmochim. Acta **5**, 1—19 (1954). — Potassium feldspars structurally intermediate between microcline and sanidine. Geochim. et Cosmochim. Acta **6**, 100—118 (1954). — Crystallisation of metastable disordered Anorthit at "low temperatures". Z. Kristallogr. **107**, 396—405 (1956). — GOODYEAR, J., and W. J. DUFFIN: The identification and determination of plagioclase feldspars by X-ray powder method. Min. Mag. **30**, 306—326 (1954). — The determination of composition and thermal history of plagioclases by X-ray powder method. Min. Mag. **30**, 648—656 (1954). — GORANSON, ROY W.: The solubility of water in granite Magmas. Amer. J. Sci. **22**, 481—502 (1931). — Some notes on the melting of granite. Amer. J. Sci. **23**, 227 to 236 (1932). — HAARDT, W.: Die vulkanischen Auswürflinge und Basalte am Kyller Kopf in der Eifel. Jb. geol. Landesanst. Berlin **35**, 177—252 (1919). — HANAWALT, I. D., H. W. RINN and L. K. FREVEL: Chemical analysis by X-ray diffraction. Ind. Eng. Chem., analyt. Edit. **10**, 457—512 (1938). — HOPMANN, M.: Die wissenschaftliche Erforschung des Laacher Vulkangebietes. Geol. Jb. **69**, 379—386 (1954). — HOPMANN, M., J. FRECHEN u. G. KNETSCH: Die Vulkanische Eifel. Wittlich 1953. — HUBBART, L.: Beiträge zur Kenntnis der Nosean-führenden Auswürflinge des Laacher Sees. Tscherm. min. petr. Mitt. **8**, H. 5, 5—48 (1887). — KALB, G.: Umwandlung von Beerbachit in Amphibolit durch Granit im südlichen Schwarzwald. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. **1920**, 148—153. — Beiträge zur Kenntnis der Auswürflinge, im besonderen der Sanidinite des Laacher Seegebietes. Min. petr. Mitt. **46**, 20—55 (1934). — Beiträge zur Kenntnis der Auswürflinge, im besonderen der Sanidinite des Laacher Seegebietes. II. Zwei Arten von Umbildungen kristalliner Schiefer zu Sanidiniten. Min. petr. Mitt. **47**, 185—210 (1935). — Über Mineralien und Gesteine der Niederrheinischen Vulkangebiete. Decheniana A **98**, 173—183 (1939). — KALB, G., u. M. BENDIG: Beiträge zur Kenntnis der Auswürflinge des Laacher Seegebietes. IV. Sanidinite, deren Bildung einem Nephelin-syenitischen Magma zuzuschreiben sind. Decheniana A **98**, 1—12 (1938). — KALB, G., u. M. HOPMANN: Beiträge zur Kenntnis der Auswürflinge, im besonderen der Sanidinite des Laacher Seegebietes. III. Die Auswürflinge im Leuzitphonolithuff der Kappiger Ley. Min. petr. Mitt. **48**, 1—26 (1936). — KARAMATA, S.: Petrologische Studien der magmatischen und kontaktmetamorphen Gesteine der Boranje, Westserbien. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Ref. **1955**, 259—261. — Die Reaktionsgefüge des Biotits in tertiären Granodiorit-massiven Serbiens. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Mh. **1956**, 73—82. — KÖHLER, A.: Die Abhängigkeit der Plagioklasoptik vom vorangegangenen Wärmeverhalten. (Die Existenz

einer Hochtemperatur- und Tieftemperaturoptik.) Min. petr. Mitt. **53**, 24—49 (1942). — Drehtischmessungen an Plagioklaszwillingen von Tief- und Hochtemperaturoptik. Min. petr. Mitt. **53**, 159—179 (1942). — Recent results of investigations on the feldspars. J. Geology **57**, 595—599 (1949). — KRACEK, F. C., and K. J. NEUVONEN: Thermochemistry of plagioclase and alkali feldspars. Amer. J. Sci. Bowen-Vol. **1952**, 293—318. — LASPEYRES, H.: Beiträge zur Kenntnis der Vulkanischen Gesteine des Niederrheins. Z. geol. Ges. **18**, 311—363 (1866). — LAVES, F.: Phase relations of alkali feldspars. I. Introductory remarks. J. Geology **60**, 436—450 (1952). — Phase relations of the alkali feldspars. II. The stable and pseudostable phase relations in the alkali feldspars system. J. Geology **60**, 549—574 (1952). — Mechanische Zwillingsbildung in Feldspäten in Abhängigkeit von Ordnung. Unordnung der Si/Al-Verteilung innerhalb des (Si, Al)O-Gerüsts. Naturwiss. **39**, 546—547 (1952b). — Über die Bedeutung der Barbierit-Analbit-Umwandlung (Displacive transformation) für die Erscheinungsformen der Feldspäte in Larvikiten und Rhombenporphyren. Z. Kristallogr. **107**, 196—201 (1956). — LAVES, F., and U. CHAISSON: X-ray investigations of "high-low" Albite relations. J. Geology **58**, 484—492 (1950). — LAVES, F., and J. R. GOLDSMITH: On the use of calcic plagioclases in geologic thermometry. J. Geology **62**, 405—408 (1954). — MACKENZIE, W. S.: The effect of temperature in the symmetrie of hightemperature soda-rich feldspars. Amer. J. Sci. Bowen-Vol. **1952**, 319—342. — The cristalline modifications of NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Amer. J. Sci. **255**, 481—516 (1955). — MACKENZIE, W. S., and J. V. SMITH: The alkali feldspats. III. An optical and X-ray study of high-temperature feldspars. Amer. Mineralogist **41**, 405—427 (1956). — NIGGLI, P.: Das Magma und seine Produkte. Leipzig 1937. — Die komplexe gravitative Kristallisationsdifferentiation. Schweiz. min. petr. Mitt. **18**, 610—664 (1938). — OFTEDAHL, CHR.: Notes on "pseudo-monoclinic" plagioclases. J. Geology **58**, 596—597 (1950). — Studies on the igneous rock komplex of the Oslo region. IX. The feldspars. Norske Vidensk. Akad. Oslo Skr., math.-naturw. Kl. **3**, 1—71 (1948). — OSANN, A.: Über Titanitfleckengranite. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. **48**, 223—239 (1923). — OSTEN, J. F.: Identificatie van natuurlijke alkali veldspaten met behulp van Roentgen-poederdiagrammen. Leidse Geol. Mededel. **17**, 1—69 (1951). — RATH, G. v.: Bemerkungen über Sanidingesteine vom Laacher See. Pogg. Ann. **135**, 454—483 (1868). — REINHARD, M.: Universaldrehtischmethoden. Basel 1931. — RITTMANN, A.: Die Zonenmethode. Ein Beitrag zur Methodik der Plagioklas-Bestimmung mit dem Theodolithtisch. Schweiz. min. petr. Mitt. **9**, 1—46 (1929). — SCHAEFER, E.: Petrographische Untersuchung über den Laacher Trachyt. Min. petr. Mitt. **50**, 464—486 (1939). — SCHNEIDER, T. R.: Röntgenographische und optische Untersuchung der Umwandlung Albit-Analbit-Monalbit. Z. Kristallogr. **109**, 245—271 (1957). — SCHNEIDER, T. R., u. F. LAVES: Barbierit oder Monalbit? Z. Kristallogr. **109**, 241—244 (1957). — SCHWARZMANN, S.: Über die Lichtbrechung und die Achsenwinkel von Hochtemperaturplagioklasen und ihre Entstehungsbedingungen. Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. **5**, 105—112 (1956). — Über die Feldspat- und Feldspatgesteinseinschlüsse in den Tertiärvulkanen des Oberweser-Fulda-Gebietes. Abh. Akad. Wiss., math.-phys. Kl. Göttingen, III. F., Nr. 25 (1957). — SMITH, G. F.: Transport and deposition of the non-sulfide vein minerals. III. Phase relations at the pegmatite stage. Econ. Geol. **43**, 535—546 (1948). — SMITH, J. V., and P. GAY: The powder pattern and lattice parameters of plagioclase feldspars. II. Min. Mag. **31**, 744—762 (1958). — SMITH, J. V., and W. S. MACKENZIE: The alkali feldspars. II. A simple X-ray technique for the study of alkali feldspars. Amer. Mineralogist **40**, 733—747 (1955). — The alkali feldspars. IV. The cooling history of high-temperature sodium-rich feldspars. Amer. Mineralogist **43**, 872—889 (1958). — SMITH, J. V., and H. S. YODER: Variations in the X-ray powder diffraction patterns of plagioclase feldspars. Amer. Mineralogist **41**, 632—647 (1956). — TERTSCH, H.: Die optische Orientierung des Hochtemperatur-Anorthits. Min. petr. Mitt., N.F. **53**, 50—66 (1942). — TRÖGER, W. E.: Tabellen zur optischen Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Stuttgart 1952. — TUTTLE, O. F.: Optical studies on alkali-feldspars. Amer. J. Sci. Bowen-Vol. **1952**, 553—567. — TUTTLE, O. F., and N. L. BOWEN: Hightemperature albite and contiguos feldspars. J. Geology **58**, 574—584 (1950). — TYRELL, G. W.: Principles of petrology. London 1956. — WEGMANN, C. E.: Zur Deutung der Migmatite. Geol. Rdsch. **26**, 305—350 (1935). — WOLF, F. v.: Der Vulkanismus. Stuttgart 1911—1913. — WOLF, TH.: Die Auswürflinge des Laacher Sees. I. Z. geol. Ges. **19**, 451—492 (1867). — II. Z. geol. Ges. **20**, 1—78 (1868). — WÜLFING, E. A.: Mikroskopie der petrographisch wichtigen Minerale. Begründet von H. ROSENBUSCH. Stuttgart 1924—1927.



# Physik und Chemie der Grenzflächen

Von K. L. WOLF, Laboratorium für Physik und Chemie der Grenzflächen, Marienthal (Nordpfalz)

**Zweiter Band**

## Die Phänomene im Besonderen

Mit 180 Abbildungen. IV, 360 Seiten Gr.-8°. 1959.

Ganzleinen DM 58,—

### INHALTSVERZEICHNIS

Gestalt und Überformung: Seifenblasenartige. Über die Gestalt flüssiger Körper. Überformung im Schwerfeld. Gerüstlamellen · Oberflächenfilme: Oberflächenfilm und Oberflächendruck. Gasanaloge Oberflächenfilme. Kondensierte Filme. Polymorphie. Mischungen und Lösungen im Filmzustand. Das Filmpotential. Die Viscosität. Aufbaufilme · Anreicherung in Grenzflächen: Oberflächenspannung und Oberflächenkonzentration. Analogie zum unlöslichen Film. Oberflächenpotentiale. Die Oberflächenspannung von Lösungen. Adsorptionsgleichgewicht, Adsorptionsenergie, Adsorptionsgeschwindigkeit. Grenzflächenspannung von Lösungen gegen Flüssigkeiten. Grenzflächenadsorption von Flüssigkeiten. Die Adsorption an festen Körpern. Zustandsgleichungen. Filme auf Festkörpern. Kondensation, Wachstum, Auflösung · Mechanische Erscheinungen: Ponderomotorische Wirkungen. Reibungserscheinungen. Sedimentation und Thixotropie. Transporterscheinungen · Namen- und Sachverzeichnis.

*Früher erschien:*

**Erster Band**

## Die Phänomene im Allgemeinen

Mit 105 Abbildungen. VI, 262 Seiten Gr.-8°. 1957.

Ganzleinen DM 36,—

**SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG**

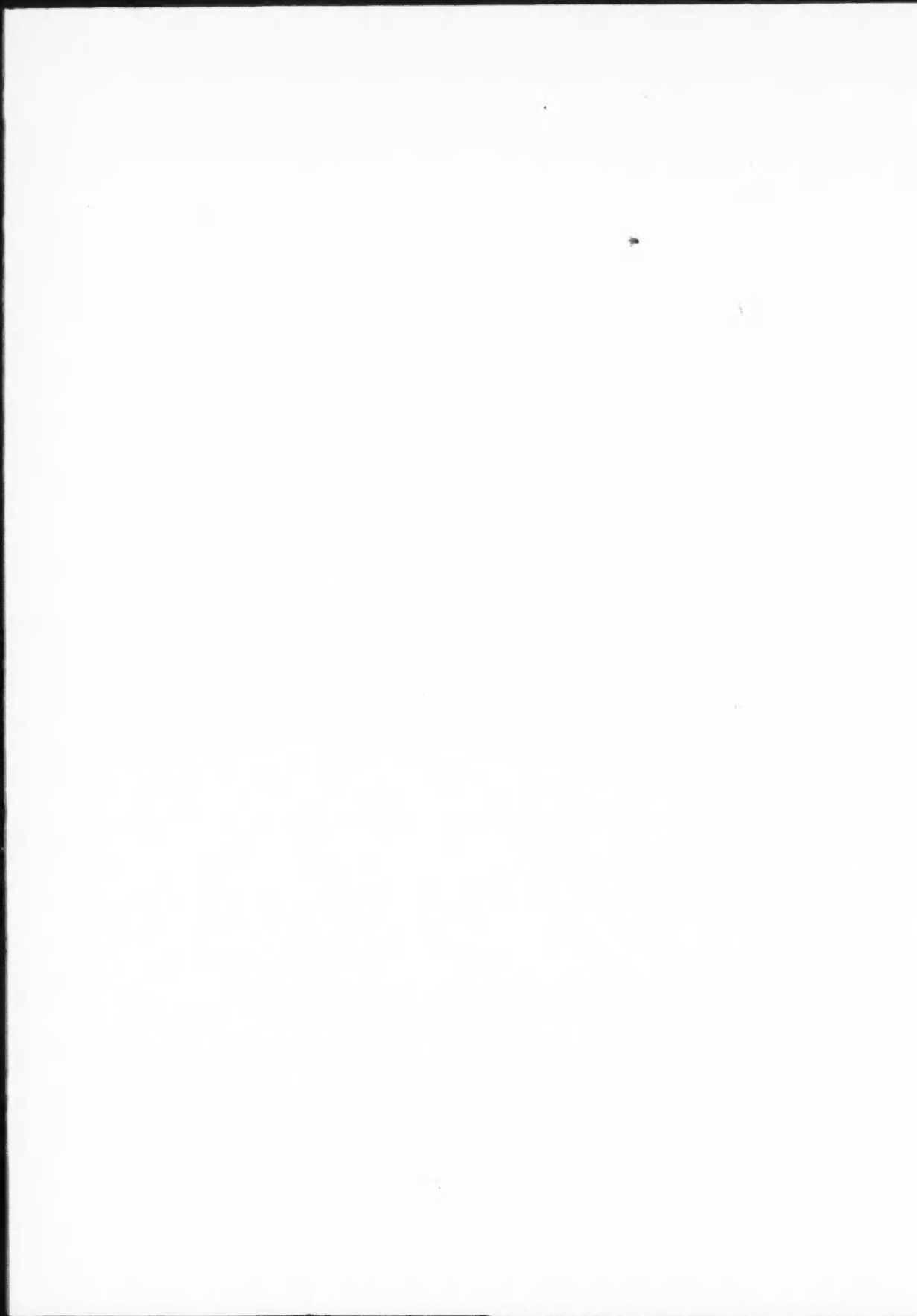
7. Band	Inhaltsverzeichnis	2. Heft Seite
KÖSTER, H. M., Nontronit und Picotit aus dem Basalt des Ölberges bei Hundsangen, Westerwald. Mit 1 Textabbildung . . . . .		71
SCHÖNER, H., Über die Verteilung und Neubildung der nichtkarbonatischen Mineral- komponenten der Oberkreide aus der Umgebung von Hannover. Mit 12 Text- abbildungen . . . . .		76
SCHÜRMANN, H., Petrographische Untersuchung der Gleesite des Laacher Seegebietes. Mit 7 Textabbildungen . . . . .		104

### Hinweise für Autoren

Es wird gebeten, bei der Abfassung der Manuskripte folgendes zu beachten:

1. Ausführung der Arbeiten, die in Deutsch, Englisch oder Französisch abgefaßt sein können, in Maschinenschrift auf einseitig beschriebenen Blättern.
2. Voranstellungen einer kurzen Zusammenfassung des Inhalts *vor* dem Text, bzw. Inhaltsübersicht mit Seitenangabe.
3. Angabe von Ursprungsort und Abschlußdatum.
4. Es ist notwendig, den vollen ausgeschriebenen Vornamen des Verfassers anzugeben.
5. Fußnoten sind laufend durch die ganze Arbeit durchzunummerieren.
6. Literaturangaben, die nur im Text berücksichtigte Arbeiten enthalten dürfen, erfolgen mit vollständigem Titel der Arbeit, Zeitschriftentitel, Band-, Seiten- und Jahreszahl. Bücher müssen mit vollem Titel, Auflage, Ort, Verlag und Jahr zitiert werden. Die Literaturangaben sind am Schluß der Arbeit nach den Autorennamen *alphabetisch* anzuordnen.
7. Zeichen für Maßeinheiten, Konstanten, Formelzeichen, Abkürzungen usw. sind in Übereinstimmung mit dem Gmelinschen Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., zu bringen.
8. Die Beschriftung der Abbildungsvorlagen wird lediglich mit Bleistift erbeten; erläutern-der Text dazu ist gesondert beizufügen. Angabe einer kurzen, klaren *Unterschrift* für jede Abbildung erbeten.
9. Besondere Hervorhebungen im laufenden Text erfolgen durch *Kursivsatz* und sind im Manuskript durch *Unterstreichen* der betreffenden Wörter zu bezeichnen.
10. Für Kleindruck vorgesehene Stellen sind am Rande des Manuskriptes durch einen vertikalen Strich unter Beifügung des kleinen Buchstabens *p* zu kennzeichnen.
11. Autoren-Namen werden in Kapitälchen (MEIER) gesetzt und sind im Manuskript mit Großbuchstaben zu schreiben.





*Postverlagsort Berlin*

# BEITRÄGE ZUR MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE

UNTER MITWIRKUNG VON

TOM. F. W. BARTH  
OSLO

W. v. ENGELHARDT  
TÜBINGEN

P. ESKOLA  
HELSINKI

HERAUSGEGEBEN VON

C. W. CORRENS  
GÖTTINGEN

7. BAND, 3. HEFT

MIT 25 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 8. APRIL 1960)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN • GÖTTINGEN • HEIDELBERG

1960

*Preis DM 24.80*

## Beiträge zur Mineralogie und Petrographie

Begründet und herausgegeben 1947 von O. H. ERDMANNSDÖRFFER unter Mitwirkung von C. W. CORRENS und H. STEINMETZ als „Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“. Ab Band 1 Heft 2/3 herausgegeben von O. H. ERDMANNSDÖRFFER unter Mitwirkung von C. W. CORRENS, F. K. DRESCHER-KADEN u. H. STEINMETZ.

Redaktion ab Band 4 Heft 5 (1955): C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN, D. HOENES u. H. STEINMETZ; für Band 5 Heft 1: C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN u. H. STEINMETZ; für Band 5 Hefte 2—4: C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN, W. v. ENGELHARDT u. H. STEINMETZ.

Ab Band 6 „Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“, Berlin, Springer

---

Die „Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“ erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden vereinigt werden, und sind durch die Buchhandlungen zu beziehen.

Von jeder Arbeit werden 50 Sonderdrucke unentgeltlich geliefert, weitere gegen entsprechende Berechnung.

Der Autor erhält einen Unkostenersatz von DM 20.— für den 16seitigen Druckbogen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Bei Arbeiten aus Instituten ist eine Erklärung des Direktors oder eines Abteilungsleiters beizufügen, daß er mit der Publikation der Arbeit aus dem Institut bzw. der Abteilung einverstanden ist und den Verfasser auf die Aufnahmebedingungen aufmerksam gemacht hat.

Manuskripte und alle redaktionellen Anfragen werden erbeten an:

*Professor Dr. Tom. F. W. Barth, Mineralogisch-Geologisches Museum, Oslo 45 (Norwegen),*  
oder an

*Professor Dr. C. W. Correns, Sedimentpetrographisches Institut der Universität, (20b) Göttingen,*  
Lotzestraße 13, oder an

*Professor Dr. W. v. Engelhardt, Mineralogisches Institut der Universität, Tübingen, Wilhelm-*  
*straße 56, oder an*

*Professor Dr. P. Eskola, Mineralogisches Institut der Universität, Helsinki (Finnland)*

### Springer-Verlag

#### Heidelberg

Neuenheimer Landstr. 28—30  
Fernsprecher 27901

#### Berlin-Wilmersdorf

Heidelberger Platz 3  
Fernsprecher 830301

---

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.



Aus dem Sedimentpetrographischen Institut der Universität Göttingen

## Untersuchungen am Grauen Salzton der Grube „Königshall-Hindenburg“, Reyershausen bei Göttingen

Von

HANS NIEMANN

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 3. Februar 1960)

### Inhaltsübersicht

	Seite
Einleitung . . . . .	137
Stratigraphie . . . . .	138
Probennahme . . . . .	138
Röntgenographische Untersuchung der unaufbereiteten Proben . . . . .	139
Aufbereitung der Proben; Sieb- und Schlämmanalyse . . . . .	140
Röntgenographische Untersuchung der aufbereiteten Proben . . . . .	143
1. Röntgenaufnahmen nach dem Texturverfahren nach JASMUND . . . . .	143
2. Röntgenaufnahmen mit der Guinier-Kamera nach v. WOLFF . . . . .	146
3. Quantitative Berechnungen an den qualitativ ausgewerteten Röntgendiagrammen . . . . .	147
4. Die Aggregate der Siebfractionen . . . . .	148
Differentialthermoanalyse . . . . .	148
Chemische Untersuchung . . . . .	149
1. Wasserlösliche und in 0,2 n HCl lösliche Bestandteile . . . . .	150
2. Wasserunlösliche und in 0,2 n HCl unlösliche Bestandteile . . . . .	151
Mikroskopische Untersuchung . . . . .	158
Diskussion der Untersuchungsergebnisse . . . . .	161
Zusammenfassung . . . . .	163
Literatur . . . . .	164

### Einleitung

Salztone sind Gesteine, die in den Salzlagerstätten vorkommen. Sie haben sich besonders in zwei Schichten mit wechselnder Mächtigkeit in den Salzlagern der Zechsteinzeit gebildet, die uns als der Graue Salzton, T 3, und der Rote Salzton, T 4, bekannt sind.

Im Jahre 1938 veröffentlichte KÜHN<sup>31</sup> eine Arbeit über den Mineralgehalt der Salztone. Diese war eine Fortsetzung und Erweiterung der Untersuchungen von PRECHT<sup>37</sup>, REIDEMEISTER<sup>38</sup>, MARCUS und BILTZ<sup>35, 36</sup>, die sich in der Hauptsache mit der chemischen Zusammensetzung der Salztone befaßten. KÜHN bearbeitete erstmalig die Salztone mit sedimentpetrographischen Methoden, die über die mineralogische Zusammensetzung dieses Gesteins weitaus besser Auskunft geben als es chemische Analysen allein tun können. Die von ihm untersuchten Proben entstammen hauptsächlich dem Grauen und Roten Salzton verschiedener Vorkommen in Norddeutschland (Hansa-Silberberg bei Hannover und Glückauf bei Sondershausen). KÜHN ging von dem Gedanken aus, das in den feinen Fraktionen der Salztone vorkommende Tonmineral zu finden.

Ziel der vorliegenden Arbeit, die im Jahre 1957 begonnen wurde, war es, den Mineralbestand des Grauen Salztons einer Salzlagerstätte qualitativ und quantitativ zu bestimmen, unter besonderer Berücksichtigung der feinsten

unlöslichen Korngrößenfraktionen dieses Gesteins und des Chemismus der Tonminerale. Da die Salztone einen hohen Elektrolytgehalt haben, stellt die Aufbereitung der Proben für die sedimentpetrographische Untersuchung eine besondere Aufgabe dar.

Die Proben entstammen dem Kalisalzbergwerk „Königshall-Hindenburg“ der Burbach-Kaliwerke in Reyershausen, 10 km nördlich Göttingen.

### Stratigraphie

Über die Stratigraphie des Salzgebirges in der Grube „Königshall-Hindenburg“ kann auf die ausführliche Arbeit von HENTSCHEL<sup>24</sup> verwiesen werden.

Tabelle 1. *Zechsteingliederung* (Ausbildung in „Königshall-Hindenburg“ nach HENTSCHEL)

Na 4	Letten	(nicht zugänglich)
A 4	Jüngstes Steinsalz	(nicht zugänglich)
T 4	Pegmatit-Anhydrit	(nicht zugänglich)
	Roter Salzton	
Na 3	Jüngerer Steinsalz	
A 3	Hauptanhydrit	
T 3	Grauer Salzton	
K 2	Flöz Staßfurt	
Na 2	Älteres Steinsalz	
A 2	Basalanhydrit	(nicht zugänglich)
Ca 2d	Hauptdolomit	(nicht zugänglich)

Einen kurzen Überblick über die Schichtenfolge gibt die Tabelle 1. Die Symbole für die einzelnen Schichten entsprechen der neuen Bezeichnung von RICHTER-BERNBURG<sup>39</sup>.

Wie aus der Übersicht zu ersehen ist, bildet der Graue Salzton das Hangende des Flöz Staßfurt. In „Königshall-Hindenburg“ zeigt er eine Dreiteilung mit einer durchschnittlichen Gesamtmächtigkeit von 30 m. Unmittel-

bar auf das Kalilager folgt der *anhydritische Liegendteil* des Grauen Salztons, T 3a, mit einer Mächtigkeit von 4—5 m. Er besteht aus grauen und braunen Tonschichten, die mit zahlreichen Bänken von durchschnittlich 5—10 cm Mächtigkeit aus Steinsalz und Anhydrit wechsellagern. Außerdem durchziehen zahlreiche feine Risse und Klüfte, die mit Steinsalz und Anhydrit ausgefüllt sind und in denen auch Carnallit und Tachhydrit vorkommen können (s. chemische Analysen) den gesamten Grauen Salzton. Unmittelbar über dem Kalilager zeigt der Ton in den beobachteten Aufschlüssen Trümmerstruktur, die aber schon in 1 m Entfernung von der Lagergrenze deutlich abnimmt und schließlich ganz verschwindet. Zum Hangenden geht der anhydritische Liegendteil in ein graublaues Tongestein über. Dickere Steinsalz- und Anhydritbänke sind oberhalb der Anhydritleitbank, 2,6 m im Hangenden des K 2, nicht mehr vorhanden. Auf den anhydritischen Liegendteil folgt dann der mittlere, der *tonig-sandige Teil* des Grauen Salztons, T 3b, der aus rotbraunen Tongesteinen besteht und den größten Teil des T 3 in „Königshall-Hindenburg“ umfaßt. Die Mächtigkeit beträgt 16—17 m. Darauf folgt das T 3c, der *karbonatische Hangenteil*, mit 7—8 m Mächtigkeit, der in „Königshall-Hindenburg“ aus zum Teil stark dolomithaltigen grauen Tongesteinen besteht. Abgeschlossen wird der Graue Salzton durch den Hauptanhydrit (A 3).

### Probennahme

Die untersuchten Proben entstammen drei verschiedenen Fundpunkten des Grubenfeldes von „Königshall-Hindenburg“.

Fundpunkt 1: 783 m Sohle, 400 m südlich des Schrägaufzuges. Durch einen beim Salzabbau entstandenen kleineren Abbruch im Grauen Salzton an der Grenze K 2—T 3 waren bei senkrechter Lagerung des Gesteins die unteren 5 m des Grauen Salztons aufgeschlossen.

Fundpunkt 2: 783 m Sohle, 270 m südlich des Schrägaufzuges. Hier waren, ebenfalls durch einen Abbruch, im Grauen Salzton bei senkrechter Lagerung die untersten 10 m des T 3 aufgeschlossen.

Die gesamte Mächtigkeit des Grauen Salztons konnte an den Fundpunkten 1 und 2 nicht gemessen werden, da der folgende Hauptanhydrit, A 3, durch die Brüche nicht aufgeschlossen war. Sie beträgt nach Angaben von Herrn Dr. HENTSCHEL etwa 30 m.

Vom Fundpunkt 1 wurden folgende Proben entnommen. [Die hinter der Probennummer vermerkte Meter-Zahl gibt die Entfernung vom Hangenden des Kalilagers (Grenze K 2—T 3) zum Entnahmepunkt im Grauen Salzton an. Außerdem ist die Farbe des entnommenen Materials angegeben.]:

Probe-Nr. 2938, 0,25 m, grau  
 Probe-Nr. 2937, 1 m, grau  
 Probe-Nr. 2933, 2,5 m, grau  
 Probe-Nr. 2932, 3 m, graublau  
 Probe-Nr. 2930, 3,5 m, graublau  
 Probe-Nr. 2928, 4 m, rotbraun

Die fünf erstgenannten Proben gehören zum anhydritischen Liegendteil, T 3a, die letztgenannte, Nr. 2928, gehört zum T 3b.

Die Proben des Fundpunktes 2 schließen sich stratigraphisch an die des Fundpunktes 1 an und entstammen alle dem mittleren Teil, T 3b, des Grauen Salztons:

Probe-Nr. 2939, 4 m, rotbraun  
 Probe-Nr. 2941, 7 m, rotbraun  
 Probe-Nr. 2942, 8 m, braun  
 Probe-Nr. 2944, 10 m, rotbraun

Die Aufschlüsse auf der 783 m Sohle südlich des Schrägaufzuges sind aus technischen Gründen nicht mehr zugänglich.

Fundpunkt 3 ist die Bohrung 4/58 auf der 624 m Sohle. Die Bohrung lieferte das gesamte Profil des Grauen Salztons, der an dieser Stelle mit 20 m Mächtigkeit erbohrt wurde. T 3a = 5 m, T 3b = 9 m, T 3c = 6 m. Die Mächtigkeit des T 3 ist an dieser Stelle also geringer als die durchschnittliche Gesamtmächtigkeit des Grauen Salztons in „Königshall-Hindenburg“.

Folgende Proben wurden entnommen und untersucht:

Probe-Nr. 3358, 7 m, rotbraun  
 Probe-Nr. 3353, 13 m, rotbraun  
 Probe-Nr. 3350, 15 m, grau  
 Probe-Nr. 3348, 18 m, grau  
 Probe-Nr. 3346, 19 m, grau (1 m im Liegenden des A 3)

Die zwei erstgenannten Proben gehören zum T 3b, die drei letztgenannten zum karbonatischen Hangenteil, T 3c.

Zur besseren Übersicht sind noch einmal die untersuchten Proben aller drei Fundpunkte in stratigraphischer Reihenfolge aufgeführt:

T 3a 2930 ↑	T 3b 3353 ↑	A 3 (Hangendes)
2932	2944	
2933	2942	T 3c 3346 ↑
2937	3358	3348
T 3a 2938	2941	T 3c 3350
	2939	
K 2 (Liegendes)	T 3b 2928	

### Röntgenographische Untersuchung der unaufbereiteten Proben

Salztone bestehen aus Salz und Ton. Sie sind in der Hauptsache ein Gemenge verschiedener Salzminerale und Tonminerale.

Die Salzminerale stören die Aufbereitung der Proben für die Sieb- und Schlämmanalyse, so daß sie durch Auflösen entfernt werden müssen. Wenn diese

zu entfernenden Salzminerale ihrer Art nach bekannt sind, so läßt sich durch geeignete Wahl der Lösungsmittel die Aufbereitung schneller und besser durchführen.

Von den unaufbereiteten Proben wurden deshalb Röntgenaufnahmen mit einem registrierenden Zählrotrgoniometer (Müller-Mikro-111) angefertigt mit dem Ziel, die in den Proben vorkommenden Salzminerale kennenzulernen. Daß dabei auf den Röntgendiagrammen nur die in größerer Menge vorliegenden Salzminerale zu identifizieren sein würden, war von vornherein zu erwarten.

Tabelle 2. Röntgenographisch bestimmte Salzminerale

	Proben-Nr.														
	2938	2937	2933	2932	2930	2928	2939	2941	3358	2942	2944	3353	3350	3348	3346
Steinsalz . .	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+		+	+	+
Anhydrit . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Sylvin . . .	+	+													
Dolomit . . .														+	+

Die Tabelle 2 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen. Darin sind nur die durch die Röntgenaufnahmen festgestellten Salzminerale angegeben. Die übrigen im Grauen Salzton vorkommenden Minerale sind nicht aufgeführt.

#### Aufbereitung der Proben; Sieb- und Schlämmanalyse

Um den Mineralbestand eines Tons bestimmen zu können, ist es erforderlich, ihn mittels Sieb- und Schlämmanalyse in Korngrößenklassen zu zerlegen.

Nach der Normalmethode von ODÉN wird die Aufbereitung der Proben für die Sieb- und Schlämmanalyse folgendermaßen vorgenommen: Die Gesteinsprobe wird in einem Hartholzmörser zerdrückt und danach in einer  $\frac{1}{100}$  n  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung je nach ihrem Verfestigungsgrad eine gewisse Zeit in einem drehenden Schüttelapparat geschüttelt, um den Gesteinsverband der Probe aufzulösen. Danach werden die aufbereiteten Proben mittels Sieb- und Schlämmanalyse in die einzelnen Korngrößenklassen getrennt. Diese Arbeitsweise beruht auf den Erfahrungen von CORRENS u. Mitarb.<sup>9</sup>.

Bei der Aufbereitung der Proben des Grauen Salztons nach der Methode von ODÉN lösen sich die Salze je nach ihrer Löslichkeit in Wasser bzw. in  $\frac{1}{100}$  n  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung auf, so daß die Dispersionsflüssigkeit einen hohen Elektrolytgehalt hat, der die Schlämmanalyse sehr erschwert bzw. sie unmöglich macht. Die einzelnen unlöslichen Mineralteilchen koagulieren sofort in der Flüssigkeit und sinken schnell ab. Es muß daher während der Aufbereitung der Elektrolytgehalt entfernt werden, der sich so lange nachbildet, wie noch Salzminerale vorhanden sind. Die Salzminerale können außerdem andere Bestandteile des Gesteins einschließen, so daß es auch aus diesem Grunde erforderlich ist, die Salze quantitativ zu entfernen.

Bei den Proben 2938, 2933, 2930 und 2942 wurde folgendermaßen verfahren: Etwa 250 g der bergfrischen Probe wurden in einem Hartholzmörser so weit zerkleinert, daß die einzelnen Stücke gerade durch den Flaschenhals einer 1 Liter

Polyäthylenflasche (etwa 2 cm  $\varnothing$ ) paßten. Bei diesem ersten Zerkleinern leistete das Material keinen großen Widerstand. Eine abgewogene Menge dieses zerkleinerten Materials (40 g) wurde dann in eine solche Kunststoffflasche geschüttelt und diese mit  $\frac{1}{2}$  Liter  $H_2O$  gefüllt. Dann wurde die Probe mit der Flüssigkeit in einer drehenden Schüttelmaschine 70 Std geschüttelt und danach die Flüssigkeit durch die Siebplatte eines Ultrafiltrationsgerätes abgegossen. Die Löcher dieser Siebplatte haben einen Durchmesser von etwa 1 mm. Das zurückbleibende Material,  $>1$  mm, zeigte abgerundete Formen und wurde mit einem Holzstift zerdrückt, was keine Schwierigkeiten machte, und danach wieder mit dem Material  $<1$  mm und der Flüssigkeit vereinigt. Anschließend wurde mittels eines Ultrafiltrationsgerätes (Membranfilter mittel) das Lösliche (Salzlösung) vom Unlöslichen abfiltriert und nachgewaschen. Erneutes Aufschütteln des Rückstandes in  $H_2O$  ergab, daß noch keine Suspensionsbildung eingetreten war, so daß erneut in der Schüttelmaschine geschüttelt und danach abfiltriert wurde. Bei mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges werden die Gesteinsbröckchen bis zu den Primärteilchen der Minerale aufgeteilt und gleichzeitig der Elektrolytgehalt ständig verringert. Nach Durchsatz von insgesamt 6 Litern  $H_2O$  und 120-stündigem Schütteln war eine erste Suspensionsbildung zu erkennen. Danach erfolgte mittels nassen Siebens die Abtrennung der Teilchen  $>63,2 \mu \varnothing$  von den feineren Teilchen. Letztere wurden dann 24 Std mit  $\frac{1}{100} n$   $NH_4OH$ -Lösung geschüttelt, abfiltriert und abschließend mit  $H_2O$  gewaschen und das Filtrat auf Chlor- und Sulfatfreiheit geprüft. Das gesamte Filtrat (Salzlösung) der Proben 2938, 2933, 2930 und 2942 wurde auf dem Wasserbad eingedampft und später chemisch untersucht (s. chemische Untersuchung).

Das Dispersions- bzw. Lösungsmittel muß entsprechend den jeweils vorhandenen Salzmineralen ausgewählt werden. Handelt es sich um Steinsalz und Sylvin, so können diese schnell mit  $H_2O$  aufgelöst werden. Von den 15 in dieser Arbeit untersuchten Proben enthalten nach Röntgenaufnahmen jedoch die meisten in wechselnder Menge Anhydrit neben anderen Salzmineralen. Nur die Proben 3350, 3348 und 3346 sind nach dem röntgenographischen Befund anhydritfrei (s. Röntgenanalyse, Tabelle 2). Die Löslichkeit von Anhydrit in Wasser ist gering (bei  $25^\circ C$  0,357 Mol  $CaSO_4$ /1000 Mol  $H_2O$ ), so daß die Dispergierung und die Entfernung des Elektrolytgehaltes in wäßriger Lösung eine lange Zeit in Anspruch nimmt. Nach Angaben von D'Ans u. Mitarb.<sup>1</sup> ist die Löslichkeit von Anhydrit in einer wäßrigen NaCl-Lösung erheblich größer. Bei  $25^\circ C$  beträgt die Löslichkeit von  $CaSO_4$  in 20 Mol  $Na_2Cl_2$ /1000 Mol  $H_2O$  1,04 Mol  $CaSO_4$ , ist also fast dreimal so groß wie in  $H_2O$ . Beim Auflösen von Gips- und Anhydritgesteinen ist diese Tatsache von Nutzen und wird seit vielen Jahren im Göttinger Mineralogischen Institut benutzt. Ein Versuch mit einer anhydritreichen Salztonprobe zeigte bei gleicher Schütteldauer deutlich den besseren Grad der Aufbereitung bei der mit NaCl-Lösung behandelten Substanz.

In der gleichen Art, wie es für die Proben 2938, 2933, 2930 und 2942 bereits beschrieben wurde, jedoch mit einer 10%igen wäßrigen NaCl-Lösung als Lösungsmittel, erfolgte deshalb die Aufbereitung der Proben 2937, 2932, 2928, 2939, 2941, 3358, 2944, 3353.

Die Proben 3346 und 3348 enthalten nach Röntgenaufnahmen neben Steinsalz zum Teil erhebliche Mengen Dolomit. Das Röntgendiagramm der Probe 3350



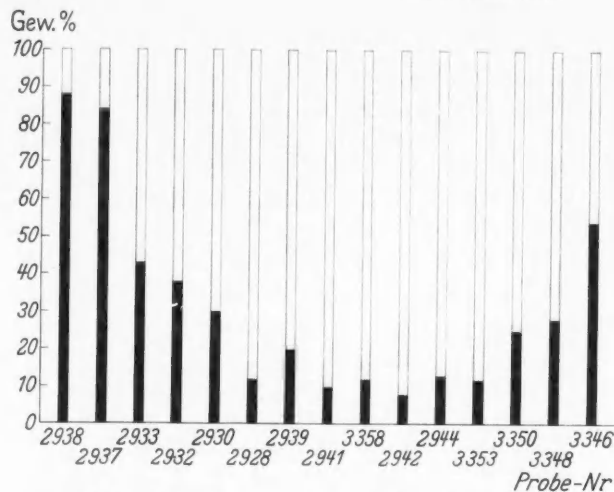


Abb. 1. Lösliches (Salz) und unlöslicher Rückstand

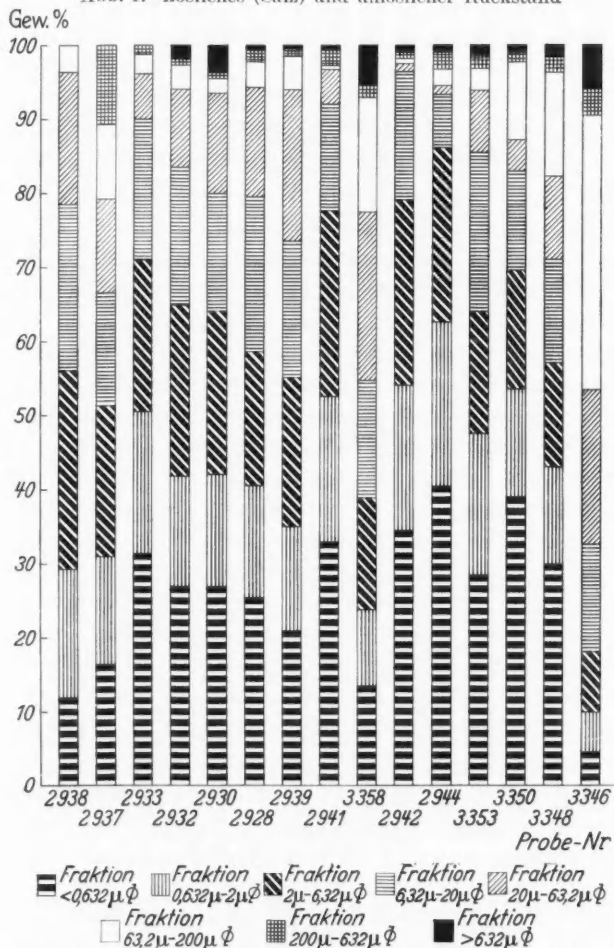


Abb. 2. Korngrößenverteilung (bezogen auf den unlöslichen Rückstand)

zeigt zwar keine Dolomit-Linien, sondern nur die stärksten Reflexe des Stein-salzes. Der Karbonatgehalt wurde jedoch auf chemi-schem Wege festgestellt. Zur Entfernung des Stein-salzgehaltes wurde zunächst mit Wasser geschüttelt. Danach erfolgte eine Säure-behandlung der Proben. Hierbei ist die Frage nach der Löslichkeit der Ton-minerale in Säuren von Be-deutung. Mehrere Unter-suchungen liegen darüber vor<sup>6, 17</sup>. Versuche von ECHLE<sup>10</sup> zeigten, daß bei der Behandlung eines dolo-mitischen Keupermergels mit verschiedenen Lösungs-mitteln, a) mit 0,5 n HCl, b) mit 4 n Essigsäure, c) mit H-Ionenaustauscher, zur Entfernung des Dolomits im röntgenographisch be-stimmten Mineralbestand keine Unterschiede auf-traten. Unter Berücksich-tigung der Ergebnisse von HEIM<sup>22</sup> wurde zum Auf-lösen des Dolomits eine 0,2 n HCl verwendet, das Material darin geschüt-telt und die Lösung auf einem Membranfilter ab-filtriert, und dieser Vor-gang ebenso wie bei der Aufbereitung der anderen Proben bis zur Dispergie-rung der Teilchen und bis zur Entfernung des Elektrolytgehaltes mehrere Male wiederholt.

In Abb. 1 ist die Menge der bei der Aufbereitung in Lösung gegangenen Substanz angegeben.



Das bei der Aufbereitung der Proben 2937, 2932, 2928, 2939, 2941, 3358, 2944, 3353, 3350, 3348 und 3346 anfallende Filtrat (Salzlösung) wurde wegen des vorherigen NaCl- bzw. HCl-Zusatzes nicht weiter chemisch untersucht. Nur die Salzlösungen der Proben 2938, 2933, 2930 und 2942 wurden, wie bereits erwähnt, chemisch analysiert und von den Proben 3350, 3348 und 3346 der  $\text{CO}_2$ -Gehalt bestimmt (s. chemische Untersuchung).

Aus der Wahl des Dispergierungs- bzw. Lösungsmittels ergibt sich daher für die chemische Untersuchung die Einteilung in 1. Untersuchung der wasserlöslichen und in 0,2 n HCl löslichen Bestandteile (Probe 2938, 2933, 2930, 2942, 3350, 3348, 3346) und 2. Untersuchung der wasserunlöslichen und in 0,2 n HCl unlöslichen Bestandteile, welche an allen Proben vorgenommen wurde, soweit genügend Material vorhanden war.

Nach Aufbereitung der Proben konnte mit der Schlämmanalyse nach dem Sedimentierverfahren im Atterbergzylinder begonnen werden. Die Korngrößenverteilung in den Proben zeigt die Abb. 2, S. 142. Die angegebenen Werte beziehen sich auf 100% des unlöslichen Rückstandes aus der Aufbereitung.

### Röntgenographische Untersuchung der aufbereiteten Proben

Die Bestimmung des Mineralbestandes in den feinsten Fraktionen der abgeschlämmten Proben erfolgt mit der Röntgenanalyse.

Dazu wurden 1. Röntgenaufnahmen nach dem Texturverfahren nach JASMUND<sup>27</sup> auf einem registrierenden Zählrohrgoniometer, und 2. Röntgenaufnahmen mit der Guinier-Kamera nach v. WOLFF<sup>33, 45</sup> gemacht.

Die Röntgentexturaufnahme liefert bei gut gerichteten Präparaten von den blättchenförmigen Tonmineralen nur die Basisreflexe (00l), die für die Identifizierung der Tonminerale sehr wichtig sind. Bei Aufnahmen mit der Guinier-Kamera fehlen die Basisreflexe oder sie treten nur schwach auf, wogegen die Nichtbasisreflexe sehr gut ausgebildet sind. Diese haben für genauere Bestimmungen innerhalb der Tonmineralgruppen neben den Basisreflexen eine besondere Bedeutung.

3. wurden quantitative Berechnungen an den qualitativ ausgewerteten Röntgendiagrammen durchgeführt.

Von den Siebfractionen  $> 63,2 \mu$   $\varnothing$  wurden 4. die darin vorkommenden Aggregate in Pulveraufnahmen auf einem registrierenden Zählrohrgoniometer untersucht.

#### 1. Röntgenaufnahmen nach dem Texturverfahren nach JASMUND

Von den Korngrößenfraktionen  $< 20 \mu$   $\varnothing$  sämtlicher Proben wurden Texturpräparate hergestellt und diese mit einem registrierenden Zählrohrgoniometer untersucht (Müller-Mikro-111).

Die Aufnahmen zeigen bei allen Proben der Fraktion  $< 0,632 \mu$   $\varnothing$  die Basisreflexe des Illits,  $10 \text{ \AA}$  (001),  $5 \text{ \AA}$  (002),  $3,3 \text{ \AA}$  (003),  $2,5 \text{ \AA}$  (004),  $2 \text{ \AA}$  (005). Die (003)-Linie des Illits koinzidiert mit der stärksten Linie des Quarzes, (101),  $I = 100$ , bei  $3,3 \text{ \AA}$ . Eine Entscheidung, ob Quarz in den Proben vorhanden ist, kann in Texturaufnahmen durch die nächst schwächere Quarzlinie, (100),  $I = 80$ , bei  $4,25 \text{ \AA}$  getroffen werden. In der Fraktion  $< 0,632 \mu$   $\varnothing$  ist der (100)-Reflex des Quarzes auf allen Aufnahmen mit Ausnahme der Proben 2933, 2939 und 3350 sichtbar. Die sehr geringe Intensität dieser Linie zeigt aber einen Quarz-

gehalt an, der unter 5% liegt. Die Proben 2933, 2939 und 3350 scheinen nach dem röntgenographischen Befund dagegen quarzfrei zu sein.

Weiterhin zeigen alle Aufnahmen der Fraktion  $< 0,632 \mu$   $\varnothing$  die Basislinien des Chlorits, 14,2 Å (001), 7,1 Å (002), 4,7 Å (003), 3,5 Å (004), 2,8 Å (005). Die Entscheidung, ob es sich bei diesen Reflexen nur um die des Chlorits handelt, kann nicht ohne weitere Nachprüfungen getroffen werden, denn auch Montmorillonit würde mit seinem ersten Basisreflex zwischen 12 Å und 15 Å liegen. Dreitägige Behandlung der Proben mit Äthylenglykol ergab aber keinerlei Veränderungen der Linien im Röntgendiagramm. Quellfähige Minerale wie Montmorillonit oder quellfähiger Chlorit<sup>42</sup> sind danach nicht vorhanden.

Schwieriger ist die Entscheidung, ob neben Chlorit auch noch Kaolinit vorhanden ist. Sind beide Tonminerale zugegen, so können die 3,53 Å-Linie des Chlorits und die 3,57 Å-Linie des Kaolinites als doppelter oder breiter Peak ausgebildet sein. Daneben hat Kaolinit einen Reflex bei 2,38 Å, (003), der beim Chlorit, (006), oft fehlt oder nur schwach ausgebildet ist<sup>43</sup>. Bei den untersuchten Proben des Grauen Salztons ist die 3,5 Å-Linie auf den Röntgenaufnahmen scharf ausgebildet. Anzeichen einer Verbreiterung oder einer Doppelinie sind nicht vorhanden, was damit gegen das Vorhandensein von Kaolinit spricht. Der nach WEAVER<sup>43</sup> möglicherweise auf Kaolinit hindeutende Reflex bei 2,38 Å ist sichtbar, aber nur mit geringer Intensität.

Thermische Behandlung der Proben ergibt nicht ohne weiteres einen endgültigen Beweis für das Vorhandensein von Kaolinit neben Chlorit. Nach WEAVER<sup>43</sup> verschiebt sich der (001)-Reflex des Chlorits bei Erhitzung auf 550° C von 14,2 Å auf 13,8 Å bei gleichzeitiger Zunahme der Intensität, während alle übrigen Basisreflexe des Chlorits außer (005) bei 2,8 Å nach dieser Behandlung nicht mehr vorhanden sind. Gleichfalls zeigt der Kaolinit nach Erhitzung auf 550° C keine Reflexe mehr, da er bei dieser Temperatur zerstört wird.

Nach BRINDLEY<sup>4</sup> und JASMUND<sup>28</sup> erfolgt beim Chlorit bei thermischer Behandlung innerhalb des Temperaturbereiches von 400–700° C vor allem eine Veränderung in der Intensität der Röntgenreflexe, wobei (001) zeitweise stärker und (002) zeitweise schwächer auftreten als bei den unbehandelten Proben. Die Verschiebung des (001)-Reflexes zu etwas kleineren  $d$ -Werten soll durch den stufenweisen Abbau der Brucit-Schicht im Chloritgitter hervorgerufen werden. Nach Zerstörung der Kaolinit-Phase bei 550° C läßt sich der Kaolinitanteil in Proben, die beide Minerale enthalten, bei Berücksichtigung der Intensitätsänderung abschätzen.

JOHNS, GRIM und BRADLEY<sup>29</sup> führten Erhitzungsversuche mit Proben durch, welche Kaolinit und Chlorit enthielten. Hiernach wurden die Proben in 45 min auf 450° C erhitzt und anschließend an der Luft abgekühlt. Dieses Erhitzungsverfahren ist willkürlich und wurde nach vielen Versuchen aus dem Grunde ausgewählt, weil bisher kein Kaolinit von den Verfassern gefunden worden ist, der seine Beugungseffekte bei solch einer Erhitzung verliert. Deshalb können Beugungseffekte bei 7 Å und 3,5 Å, welche bei solch einer Erhitzung verschwinden, nicht zum Kaolinit gehören. In Abhängigkeit von seiner Zusammensetzung und seinem Kristallisationsgrad kann der Chlorit seine 7 Å- und 3,5 Å-Reflexe verlieren oder nicht verlieren, wenn er auf 450° C erhitzt und anschließend sofort abgekühlt wird. Im allgemeinen ist zu sagen, daß der Verlust der 7 Å- und der 3,5 Å-

Reflexe unter den genannten Bedingungen das Vorhandensein von Chlorit anzeigt. Wenn die Reflexe bestehen bleiben, so zeigen sie entweder Chlorit oder Kaolinit an. In Proben, die Chlorit mit einem besseren Kristallisationsgrad und einer größeren thermischen Stabilität enthalten, müssen nach den Verfassern andere Verfahren benutzt werden, um Chlorit und Kaolinit zu unterscheiden.

Am Beispiel der Probe 2930,  $< 0,632 \mu \varnothing$ , wird im folgenden das Verhalten der Chloritreflexe auf den Röntgenaufnahmen der untersuchten Proben nach thermischer Behandlung gezeigt:

Tabelle 3. Veränderungen der Basisreflexe des Chlorits nach thermischer Behandlung.  
Probe 2930, Fraktion  $< 0,632 \mu \varnothing$

Erhitzungs- temperatur $T$	Dauer der Erhitzung bei $T$	$d$ -Wert (001) $\text{\AA}$	Relative Intensität $I$			
			(001)	(002)	(003)	(004)
unbehandelte Probe	—	14,62	20	83	32	100
440° C	45 min	14,57	22	73	29	98
500° C	45 min	13,38	22	22	n. m. v. *	39
550° C	45 min	13,34	29	22	n. m. v.	32
600° C	45 min	13,34	37	7	n. m. v.	n. m. v.
650° C	45 min	12,23 **	22	n. m. v.	n. m. v.	n. m. v.
700° C	60 min	—	n. m. v.	n. m. v.	n. m. v.	n. m. v.

\* n. m. v. = nicht mehr vorhanden.

\*\* = der Reflex ist stark verbreitert und unscharf.

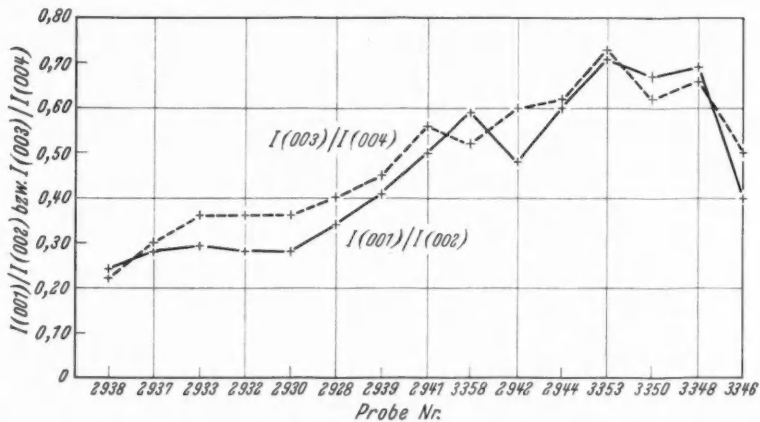


Abb. 3. Intensitätsverhältnisse der Röntgenreflexe des Chlorits; Fraktion  $< 0,632 \mu \varnothing$

Die geringen Veränderungen in der Intensität der (002)- und (004)-Reflexe zwischen 500° und 550° C deuten darauf hin, daß es sich bei diesen Reflexen nur um die Linien des Chlorits handelt. Bei Anwesenheit von Kaolinit in der Probe hätte durch die Zerstörung der Kaolinit-Phase in diesem Temperaturbereich eine größere Intensitätsverminderung eintreten müssen.

Nach BRINDLEY<sup>4</sup> ist es nicht möglich, aus Röntgenaufnahmen verschiedene Arten von Chloriten zu unterscheiden, da die einzelnen Chlorit-Typen alle den

gleichen strukturellen Aufbau haben. Dagegen macht sich isomorpher Ersatz einzelner Elemente innerhalb des Chloritgitters durch Veränderungen der Intensitäten der Basislinien bemerkbar. Der Einbau von Al für Si hat nur eine geringe Wirkung. Wird Mg in der Oktaederschicht der Chlorite durch  $\text{Fe}^{++}$  ersetzt, so tritt eine relative Verminderung der Intensität der (001)- und (003)-Peaks gegenüber den (002)- und (004)-Peaks auf. Da jedoch der Ersatz sowohl in der Brucit-Schicht als auch in der Talk-Schicht erfolgen kann, sind die Erscheinungen der Intensitätsänderung nicht immer einfach zu deuten.

Bei den untersuchten Proben des Grauen Salztons von „Königshall-Hindenburg“ zeigt sich bei den Chlorit-Linien auf den Röntgendiagrammen eine Veränderung des Intensitätsverhältnisses (001)/(002) und (003)/(004) vom Liegenden zum Hangenden, siehe Abb. 3. Danach ist anzunehmen, daß im Liegenden des Profils in den Chloriten mehr Mg durch  $\text{Fe}^{++}$  ersetzt ist als im hangenden Teil.

## 2. Röntgenaufnahmen mit der Guinier-Kamera nach v. WOLFF

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen Kaolinit und Chlorit liefert die Guinier-Aufnahme. Dafür sind die (060)-Interferenzen dieser beiden Minerale wichtig. Der (060)-Reflex für Kaolinit liegt bei  $1,486 \text{ \AA}$ , während der (060)-Reflex für Chlorit bei  $1,53 \text{ \AA}$  liegt. In den für diese Arbeit untersuchten Proben der Fraktion  $< 0,632 \mu \varnothing$  des Grauen Salztons von „Königshall-Hindenburg“ verlief die Prüfung auf Kaolinit in den Guinier-Aufnahmen negativ.

Der Nachweis von geringen Quarzmengen, der in Texturaufnahmen wegen des Zusammenfallens der  $3,34 \text{ \AA}$ -Linie des Quarzes mit der (003)-Linie des Illits bei  $3,33 \text{ \AA}$  schwierig ist, kann durch Aufnahmen mit der Guinier-Kamera besser geführt werden. Bei guter Orientierung des Präparates, die man am Fehlen der (001)-Linie des Illits bei  $10 \text{ \AA}$  erkennt, tritt, soweit Quarz in der Substanz vorhanden ist, bei  $3,34 \text{ \AA}$  die (101)-Linie dieses Minerals auf. Die Prüfung auf Quarz in den Proben der Fraktion  $< 0,632 \mu \varnothing$  mit Guinier-Aufnahmen ergab das gleiche Ergebnis wie bei den Texturaufnahmen.

Weiter wurde mit Aufnahmen der Guinier-Kamera untersucht, ob es sich bei dem aus Texturaufnahmen bestimmten Illit um ein di- oder trioktaedrisches Mineral handelt. Zur Bestimmung ist wieder der (060)-Reflex sehr wichtig. Aus ihm errechnet sich der  $b_0$ -Parameter. Die (060)-Linie der Illite im Grauen Salztone hat einen  $d$ -Wert von  $1,50 \text{ \AA}$ , welcher charakteristisch ist für dioktaedrische Illite (Muskovit-Typ). Trioktaedrische Illite, die zum Phlogopit-Biotit-Typ gehören, zeigen ihren (060)-Reflex bei  $d = 1,54 \text{ \AA}$ .

Die Röntgenaufnahmen der Fraktion  $0,632 \mu - 2 \mu \varnothing$  zeigen ebenfalls die Linien des Illits, des Chlorits und des Quarzes. Daneben kommen auf den Diagrammen aller Proben Feldspat-Linien vor. Die Proben 2937, 2939 und 3358 enthalten Pyrit. Den gleichen Mineralbestand wie die Fraktion  $0,632 \mu - 2 \mu \varnothing$  haben die Fraktionen  $2 \mu - 6,32 \mu \varnothing$  und  $6,32 \mu - 20 \mu \varnothing$ , wobei der Pyrit häufiger wird. Den röntgenographisch bestimmten qualitativen Mineralbestand der Fraktionen  $< 20 \mu \varnothing$  zeigt die Tabelle 4.

Es ist noch zu erwähnen, daß die Beugungsreflexe der Tonminerale auf den Röntgenaufnahmen der unaufbereiteten Proben keine Veränderungen in ihren

Tabelle 4. Röntgenographisch bestimmter qualitativer Mineralbestand der Fraktionen  $< 20 \mu \varnothing$ 

Fraktion	Mineralbestand
$< 0,632 \mu \varnothing$	Chlorit, Illit, z.T. Quarz
$0,632 \mu - 2 \mu \varnothing$	Chlorit, Illit, Quarz, Feldspat, z.T. Pyrit
$2 \mu - 6,32 \mu \varnothing$	Chlorit, Illit, Quarz, Feldspat, z.T. Pyrit
$6,32 \mu - 20 \mu \varnothing$	Chlorit, Illit, Quarz, Feldspat, z.T. Pyrit

$d$ -Werten gegenüber den Reflexen auf den Aufnahmen der aufbereiteten Proben zeigen.

### 3. Quantitative Berechnungen an den qualitativ ausgewerteten Röntgendiagrammen

Die quantitative Berechnung des Mineralbestandes aus Röntgentexturaufnahmen wurde auf der Grundlage der Arbeit von JOHNS, GRIM und BRADLEY<sup>29</sup> durchgeführt. Die Verfasser geben in ihrer Arbeit ein Verfahren an, mit dem, erklärt am Beispiel rezenter Sedimente des Golfs von Mexiko, der Mineralbestand in Tonmineralgemischen der Fraktion  $< 2 \mu \varnothing$ , bestehend aus Montmorillonit, Illit, Kaolinit, Chlorit mit einer geringen Quarzbeimengung, quantitativ bestimmt werden kann. Die Bestimmung erfolgt durch Vergleich der Intensitäten bestimmter Basisreflexe.

Im Falle der untersuchten Proben von „Königshall-Hindenburg“ vereinfacht sich das Bestimmungsverfahren, da als Hauptbestandteile nur zwei Tonminerale, nämlich Chlorit und Illit, vorhanden sind, deren Röntgenbasisreflexe im Bereich von  $d = 3,3 \text{ \AA}$  bis  $3,5 \text{ \AA}$ , (003)-Illit und (004)-Chlorit, unmittelbar miteinander verglichen werden können. Die Quarzbeimengungen müssen berücksichtigt werden.

Um den Quarzgehalt bestimmen zu können, wurden Eichpräparate hergestellt. Einer quarzfreien Salztonprobe wurden 5%, 10%, 15% und 20% Dörentruher Quarzmehl beigemischt und die Röntgendiagramme dieser Eichpräparate mit den Röntgenaufnahmen der zu untersuchenden Proben verglichen.

Auf diese Weise wurde der Mineralbestand der Fraktionen  $< 6,32 \mu \varnothing$  quantitativ bestimmt. Die Genauigkeit der Bestimmung dürfte in einem Schwankungsbereich von  $\pm 5-10\%$  der angegebenen Werte liegen. Es ist zu beachten, daß in Proben, die neben blättchenförmigen Tonmineralen noch andere Minerale wie Quarz und Feldspat enthalten, bei der Herstellung der Texturpräparate durch Absedimentieren auf einer ebenen Unterlage die nichtblättchenförmigen Minerale schneller absinken als die Tonminerale, welche länger in der Flüssigkeit schweben. Dadurch erfolgt eine Anreicherung von nichtblättchenförmigen Mineralen an der Unterseite des Präparates, die dem Strahlengang des Röntgenlichtes weniger ausgesetzt ist. Die angezeigte Intensität der Reflexe der Tonminerale, die an der Oberseite des Präparates liegen, ist daher größer als es der wirklichen Menge der vorhandenen Tonminerale entspricht. Die angegebenen Werte für Quarz, Feldspat und Pyrit dürften daher besonders in der Fraktion  $2 \mu - 6,32 \mu \varnothing$  zu gering, die von Illit und Chlorit ein wenig zu hoch sein.

Das Ergebnis der quantitativen Auswertung der Röntgendiagramme nach JOHNS, GRIM und BRADLEY<sup>29</sup> zeigt die Tabelle 5, S. 148.

Das Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Mineralbestandes in Tonen mit Röntgenstrahlen nach v. ENGELHARDT<sup>11</sup> wurde nicht angewandt, da für die



Tabelle 5. Röntgenographisch bestimmter quantitativer Mineralbestand der Fraktionen  $< 6,32 \mu \varnothing$  (in %)

	Proben-Nr.														
	2938	2937	2933	2932	2930	2928	2939	2941	3358	2942	2944	3353	3350	3348	3346
Fraktion $< 0,632 \mu \varnothing$															
Chlorit . . .	70	60	60	60	50	50	50	40	60	40	30	40	10	30	10
Illit . . . .	30	40	40	40	50	50	50	60	40	60	70	60	90	70	90
Quarz . . . .	+	+	—	+	+	+	—	+	+	+	+	+	—	+	+
Feldspat. . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pyrit . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fraktion $0,632 \mu - 2 \mu \varnothing$															
Chlorit . . .	60	50	30	50	50	50	40	30	40	30	20	30	20	20	10
Illit . . . .	30	40	60	50	50	50	50	60	50	60	70	60	70	60	70
Quarz . . . .	10	10	10	+	+	+	10	10	10	10	10	10	10	20	20
Feldspat. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Pyrit . . . .	—	+	—	—	—	—	+	—	+	—	—	—	—	—	—
Fraktion $2 \mu - 6,32 \mu \varnothing$															
Chlorit . . .	40	30	20	30	20	30	30	20	20	20	20	20	20	10	10
Illit . . . .	50	60	60	60	60	60	60	60	60	70	70	60	50	60	60
Quarz . . . .	10	10	20	10	20	10	10	20	20	10	10	20	30	30	30
Feldspat. . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Pyrit . . . .	+	+	—	—	—	+	+	—	+	—	+	+	+	—	+

+ = weniger als 5% vorhanden

Messung größere Substanzmengen erforderlich sind, als sie nach der Herstellung von Texturpräparaten und nach Durchführung chemischer Analysen zur Verfügung standen.

#### 4. Die Aggregate der Siebfractionen

Die Korngrößenfraktion  $63,2 \mu - 200 \mu \varnothing$  enthält neben viel Quarz zahlreiche Mineralaggregate. Weiterhin bestehen die gröberen Fraktionen aus Aggregaten, die durch den Aufbereitungsvorgang nicht aufgeschlossen worden sind. Dies ist besonders bei den Proben 2937, 3358, 3348 und 3346 der Fall. Außer einer Verschiebung in der Korngrößenverteilung dürften dadurch aber keine wesentlichen Veränderungen der Untersuchungsergebnisse auftreten. Die Mineralzusammensetzung der Aggregate ist mikroskopisch nicht zu bestimmen. Sie wurden daher zerrieben und qualitativ röntgenographisch untersucht. Die Goniometeraufnahmen zeigen die Linien folgender Minerale (in der Reihenfolge der ungefähren Häufigkeit dieser Minerale): Quarz, Illit, Chlorit, Orthoklas und Plagioklas, Hämatit.

#### Differentialthermoanalyse

Neben den Röntgenmethoden ist die Differentialthermoanalyse für die Untersuchung von Tonen, bei denen eine mikroskopische Bestimmung des Mineralbestandes in den feinsten Korngrößenfraktionen nicht möglich ist, von Bedeutung. Sie wurde in dieser Arbeit zur Bestätigung der qualitativen röntgenographischen Befunde angewandt. Quantitative Bestimmungen erfolgten nicht.

Die Aufnahmen der untersuchten Fraktionen  $< 6,32 \mu \varnothing$  zeigen im allgemeinen alle das gleiche Bild. Den Verlauf der Differentialthermokurven gibt, gezeigt am Beispiel der Probe 2933, Fraktion  $< 0,632 \mu \varnothing$ , die Abb. 4 wieder.

Die Kurve hat bei 110° C einen geringen endothermen Ausschlag, der durch den Illit hervorgerufen wird. Diese Reaktion ist für die Unterscheidung zwischen Illit und Muskovit von Bedeutung. Der Muskovit macht sich nur durch einen endothermen Ausschlag bei 900° C bemerkbar<sup>4</sup>. Die endothermen Reaktionen bei 630° C und 840° C und die exotherme Reaktion bei 860° C werden durch den Chlorit hervorgerufen. Sie sind zugleich die drei typischen Reaktionen des Chlorits in der Differentialthermoanalyse.

Der Illit gibt, wie bereits erwähnt, bei 110° C und außerdem zwischen 500° und 600° C und bei 900° C schwache endotherme Reaktionen. Oberhalb 900° C folgt noch ein schwacher exothermer Ausschlag. Nach LIPPMANN<sup>32</sup> schwanken Größe und Breite der Reaktionen beim Illit erheblich, so daß der Nachweis von Illit neben anderen Tonmineralen schwierig ist.

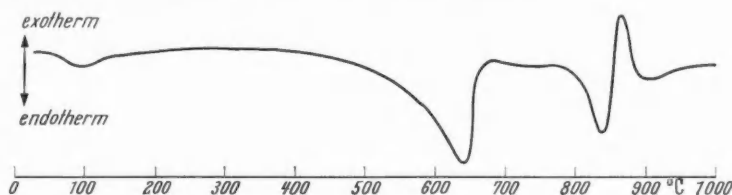


Abb. 4. Differentialthermokurve; Probe 2933, Fraktion <0,632  $\mu$   $\varnothing$

Die Ausschläge des Illits zwischen 500° und 600° C und bei 900° C in der gezeigten Aufnahme dürften durch die Chlorit-Reaktionen überdeckt sein bzw. sie sind zu schwach, um sichtbar zu werden.

Die Frage nach dem Vorhandensein von Kaolinit neben Chlorit in den untersuchten Proben, die bereits bei den Röntgenuntersuchungen ausführlich behandelt wurde, wird auch durch die Differentialthermoanalyse negativ entschieden, da die Reaktionen des Kaolinites bei 580°–600° C (endotherm) und 980°–1000° C (exotherm) fehlen.

Die übrigen röntgenographisch bestimmten Minerale sind in zu geringer Menge vorhanden, als daß sie sich in der Differentialthermoanalyse bemerkbar machen könnten. Lediglich der Quarz kann bei erhöhter Empfindlichkeit der Galvanometer an der Inversion bei 573° C durch einen endothermen Ausschlag erkannt werden.

### Chemische Untersuchung

Um einen Überblick hinsichtlich der stofflichen Zusammensetzung der röntgenographisch und differentialthermoanalytisch untersuchten Proben zu erhalten, wurden chemische Analysen angefertigt.

Die erste chemisch-analytische Bearbeitung des Grauen Salztons erfolgte durch PRECHT<sup>37</sup>. Weitere ausführliche Untersuchungen führten MARCUS und BILTZ<sup>35</sup> durch. Von den gleichen Verfassern stammt eine Arbeit über den Roten Salzton<sup>36</sup>. Verschiedene Salztonproben analysierte REIDEMEISTER<sup>38</sup>.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen teilen sich auf Grund der Aufbereitung der Proben (s. S. 143) in zwei Gruppen ein:

1. Untersuchung der wasserlöslichen und in 0,2 n HCl löslichen Bestandteile,
2. Untersuchung der wasserunlöslichen und in 0,2 n HCl unlöslichen Bestandteile (Material der Schlämmanalyse).

Der Zielsetzung dieser Arbeit entsprechend, wurde das Hauptgewicht auf die Untersuchung unter 2. gelegt, und dabei wiederum besonders auf das Material der Fraktionen  $<0,632 \mu \varnothing$  und  $0,632 \mu - 2 \mu \varnothing$ .

### 1. Wasserlösliche und in 0,2 n HCl lösliche Bestandteile

Wie die Bezeichnung „Salzton“ schon andeutet, besteht das Gestein aus Salz (im folgenden als löslicher Anteil bezeichnet) und Ton. Der mengenmäßige Anteil des Löslichen ist aus der Abb. 1 zu ersehen. Es setzt sich zusammen aus Ca, Mg, Na, K,  $\text{SO}_4$ , Cl,  $\text{CO}_2$ , die in der chemischen Analyse quantitativ bestimmt wurden.

Aus Gründen der Aufbereitung war dies nur bei den Proben 2938, 2933, 2930 und 2942 möglich (s. S. 143). In den Proben 3350, 3348 und 3346 wurde nur  $\text{CO}_2$  bestimmt.

Tabelle 6. Chemische Zusammensetzung des löslichen Anteils (in Gew.-%)

	Proben-Nr.						
	2938	2933	2930	2942	3350	3348	3346
	Lösliches in der Gesamtprobe (%)						
	95,6	43,3	29,8	7,8	25,1	27,6	53,9
$\text{SO}_4^{--}$ . . . . .	13,2	40,9	49,9	17,6	n.b.	n.b.	n.b.
$\text{Cl}^-$ . . . . .	47,7	26,2	19,0	48,2	n.b.	n.b.	n.b.
$\text{CO}_2$ . . . . .	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,1	4,9	18,4
$\text{Ca}^{++}$ . . . . .	5,6	18,6	23,2	13,1	n.b.	n.b.	n.b.
$\text{Mg}^{++}$ . . . . .	0,3	2,0	3,3	7,6	n.b.	n.b.	n.b.
$\text{K}^+$ . . . . .	6,4	1,2	2,5	7,2	n.b.	n.b.	n.b.
$\text{Na}^+$ . . . . .	26,5	10,7	2,0	5,5	n.b.	n.b.	n.b.
Summe:	99,7	99,6	99,9	99,2	—	—	—

Der Mineralbestand des löslichen Anteils, den diese chemischen Bestandteile vor der Auflösung gebildet hatten, konnte an den unaufbereiteten Proben qualitativ röntgenographisch festgestellt werden (s. Tabelle 2). Probe 2938 enthält als Hauptbestandteil Steinsalz, Anhydrit und Sylvit. Die Proben 2933, 2930 und 2942 enthalten Steinsalz und Anhydrit. Probe 3350 enthält Steinsalz. 3346 und 3348 zeigen die Linien des Dolomits und des Steinsalzes. Die Röntgeninterferenzen des Dolomits<sup>4</sup> sind einschließlich der Überstrukturlinien vollzählig vorhanden. Magnesit-Linien fehlen.

Tabelle 6 zeigt die chemische Zusammensetzung des löslichen Anteils der untersuchten Proben und gibt die Menge des Löslichen in der Gesamtprobe an.

Aus dieser Analyse kann mit Hilfe des qualitativen Röntgenbefundes der Mineralbestand bestimmt werden. Nach Berechnung der Minerale Anhydrit und Steinsalz verbleibt noch ein Rest an Ca, Mg, K und Cl. Dieser kann in Form von Laugeneinschlüssen vorhanden gewesen sein, die röntgenographisch nicht nachweisbar sind, oder in Klüften und Haarrissen als Tachhydrit ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{MgCl}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ) und Carnallit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Noch verbleibendes K und Cl wird als KCl verrechnet. Röntgenographisch konnte in den bergfrischen Proben weder Tachhydrit noch Carnallit nachgewiesen werden, da diese, wenn sie vorhanden sind, entweder in zu geringer Menge vorliegen oder aber,

besonders beim Tachhydrit, beim Aufbewahren an Luft sich sofort verändern, weil sie stark hygroskopisch sind. (Nach Abschluß der Untersuchungen konnte in einem bergfrischen Handstück aus einem neuen Aufschlußpunkt Carnallit mikroskopisch nachgewiesen werden.)

Die Analysen wurden auf die Minerale Steinsalz, Anhydrit, Sylvin, Tachhydrit, Carnallit und Dolomit verrechnet. Unter Berücksichtigung des in der chemischen Analyse (Tabelle 6) nicht bestimmten  $H_2O$  für Tachhydrit und

Tabelle 7. Mineralbestand des löslichen Anteils (in Gew.-%)

	Proben-Nr.						
	2938	2933	2930	2942	3350	3348	3346
Steinsalz . . .	66,6	25,1	4,5	10,6	n. b.	n. b.	n. b.
Anhydrit . . .	18,5	53,5	61,9	18,8	n. b.	n. b.	n. b.
Sylvin . . . .	11,4	1,8	2,7	8,9	n. b.	n. b.	n. b.
Tachhydrit . .	1,2	18,2	26,8	56,4	n. b.	n. b.	n. b.
Carnallit . . .	2,3	1,4	4,1	5,3	n. b.	n. b.	n. b.
Dolomit . . . .	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,2	10,3	38,6
Summe:	100,0	100,0	100,0	100,0	—	—	—

Carnallit ergibt sich mit dieser Annahme eine Mineralzusammensetzung des löslichen Anteils, wie sie Tabelle 7 zeigt.

## 2. Wasserunlösliche und in 0,2 n HCl unlösliche Bestandteile

Von den Fraktionen  $<0,632 \mu$   $\varnothing$  und  $0,632 \mu$ — $2 \mu$   $\varnothing$  aller abgeschlämten Proben des Salztonprofils wurden, soweit das Abschlämmen genügend Material geliefert hatte, chemische Analysen angefertigt. Auf Spurenelemente wurde vom Verfasser nicht geprüft.

$SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , Gesamt-Fe als  $Fe_2O_3$ , MnO und  $P_2O_5$  wurden colorimetrisch nach dem Verfahren von SHAPIRO und BRANNOCK<sup>41</sup> bestimmt. Als Vergleichsmaterial dienten teilweise Standardproben des NBS (National Bureau of Standards), teilweise selbst hergestellte und sorgfältig geprüfte Eichsubstanzen. Die Messungen erfolgten mit einem Zeiss-Spektralphotometer PM Q2. CaO und MgO wurden komplexometrisch nach SHAPIRO und BRANNOCK<sup>41</sup> bestimmt. Durch einen geringen Zusatz von Naphthol-Grün-B ist der Farbumschlag bei der Ca-Bestimmung ein wenig besser zu erkennen.

Natrium und Kalium wurden flammenphotometrisch bestimmt, und zwar ebenfalls mit dem Zeiss-Spektralphotometer PM Q2 mit Flammenzusatzgerät (Azetylen-Sauerstoff-Flamme).

$H_2O^+$ , FeO und  $CO_2$  wurden nach HILLEBRAND-LUNDELL<sup>26</sup> bestimmt.

Die  $H_2O^+$ -Bestimmung (BRUSH-PENFIELD) benötigt zu ihrer genauen Durchführung so große Einwaagen, wie sie hier aus der Schlämmanalyse meist nicht mehr zur Verfügung standen. Deshalb können die erhaltenen Werte zum Teil keinen Anspruch auf sehr große Genauigkeit machen. Hierauf sind die Abweichungen in der Analysenendsumme zurückzuführen. Der  $CO_2$ -Gehalt lag bei jeder Analyse unter der Nachweisbarkeitsgrenze.

Soweit genügend Analysenmaterial vorhanden war, wurden von jedem Element Doppelbestimmungen durchgeführt. Die angegebenen Analysenwerte beziehen sich alle auf die bei  $110^\circ C$  getrocknete Substanz.

Die drei S-Analysen wurden von Herrn RICKE<sup>40</sup> angefertigt, die drei Cr-Analysen von Herrn FRÖHLICH<sup>15</sup>. Umfangreichere Untersuchungen über den Bor-Gehalt des Grauen Salztons von „Königshall-Hindenburg“ hat Herr Dozent Dr. HARDER<sup>19</sup> durchgeführt.

Das Ergebnis der chemischen Untersuchungen zeigen die Tabellen 8, 9 und 10, S. 152—154.

Tabelle 8. *Chemische Analysen*

	Proben-Nr.							
	2938	2937	2933	2932	2930	2928	2939	2941
SiO <sub>2</sub> . . .	n. b.	37,54	40,67	n. b.	41,34	n. b.	40,56	42,76
TiO <sub>2</sub> . . .	n. b.	0,93	0,72	n. b.	0,78	n. b.	0,70	0,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	n. b.	20,96	19,88	n. b.	20,33	n. b.	20,05	19,43
Gesamt-Fe als Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n. b.	5,20	5,17	n. b.	4,81	n. b.	5,86	7,59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	n. b.	3,64	3,81	n. b.	3,50	n. b.	4,27	6,15
FeO . . .	n. b.	1,40	1,22	n. b.	1,18	n. b.	1,43	1,30
MnO . . .	n. b.	0,07	0,07	n. b.	0,04	n. b.	0,06	n. b.
MgO . . .	n. b.	19,81	18,37	n. b.	15,13	n. b.	15,30	12,62
CaO . . .	n. b.	0,37	0,38	n. b.	0,49	n. b.	0,51	0,46
Na <sub>2</sub> O . . .	n. b.	0,53	0,29	n. b.	0,28	n. b.	0,44	0,57
K <sub>2</sub> O . . .	n. b.	3,22	3,80	n. b.	4,77	n. b.	4,40	5,37
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . .	n. b.	9,96	8,70	n. b.	9,66	n. b.	n. b.	9,91
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	n. b.	0,33	0,34	n. b.	0,50	n. b.	0,43	0,51
CO <sub>2</sub> . . .	n. b.	n. b.	—	n. b.	—	n. b.	n. b.	—
Summe:	—	98,92	98,39	—	98,13	—	88,31 +H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	100,05 +MnO

Allein aus der chemischen Analyse den Mineralbestand zu ermitteln, ist nicht möglich<sup>8</sup>. Nur im Zusammenhang mit anderen Identifizierungsmethoden, z. B. Röntgenaufnahmen oder mikroskopischen Untersuchungen, läßt sich eine solche Ermittlung durchführen, doch wird auch diese besonders schwierig, wenn es sich um Minerale aus der Gruppe der Tonminerale handelt.

Bei der graphischen Darstellung der gefundenen Analysenwerte ergeben sich für K<sub>2</sub>O, MgO und SiO<sub>2</sub> charakteristische Variationen innerhalb des Profils gleichsinnig mit den quantitativen röntgenographischen Befunden. Es zeigt sich, daß mit zunehmendem Illit-Gehalt die Menge an K<sub>2</sub>O und ebenso mit ansteigendem Chlorit-Gehalt die Menge an MgO zunimmt, so daß es also der Mühe wert scheint, für die Fraktion < 0,632  $\mu$   $\varnothing$ , die nach den Röntgenauf-

Tabelle 9. *Chemische Analysen*

	Proben-Nr.							
	2938	2937	2933	2932	2930	2928	2939	2941
SiO <sub>2</sub> . . .	38,60	41,09	43,13	42,62	44,37	42,23	43,88	45,45
TiO <sub>2</sub> . . .	n. b.	n. b.	1,95	1,36	1,46	1,21	1,64	1,99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	19,45	19,64	20,53	20,96	20,58	20,75	21,02	21,08
Gesamt-Fe als Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n. b.	n. b.	5,38	5,31	5,09	6,17	5,99	7,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	n. b.	n. b.	2,57	3,17	2,49	4,65	4,50	n. b.
FeO . . .	n. b.	n. b.	2,53	1,93	2,34	1,37	1,34	n. b.
MnO . . .	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
MgO . . .	n. b.	n. b.	15,52	13,97	13,11	14,85	13,58	9,97
CaO . . .	n. b.	n. b.	0,37	0,35	0,46	0,20	0,51	0,45
Na <sub>2</sub> O . . .	n. b.	n. b.	0,40	0,44	0,37	0,46	0,48	0,76
K <sub>2</sub> O . . .	n. b.	n. b.	4,72	4,85	4,87	4,57	4,85	6,27
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . .	n. b.	n. b.	8,20	8,51	8,78	8,24	n. b.	n. b.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	n. b.	n. b.	n. b.	0,19	0,49	n. b.	0,26	0,28
CO <sub>2</sub> . . .	n. b.	n. b.	—	n. b.	—	—	n. b.	n. b.
Summe:	—	—	100,20 +MnO +P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	98,56 +MnO	99,58 +MnO	98,68 +MnO +P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	92,21 +MnO +H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	93,31 +MnO +H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>



der Fraktion  $< 0,632 \mu \varnothing$  (in Gew.-%)

	Proben-Nr.						
	3358	2942	2944	3353	3350	3348	3346
SiO <sub>2</sub> . . .	39,37	45,77	45,03	42,11	47,48	47,28	47,93
TiO <sub>2</sub> . . .	0,69	0,85	0,90	0,84	n. b.	0,77	n. b.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	18,62	18,96	19,52	18,89	20,87	20,44	19,79
Gesamt-Fe als Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,43	6,01	8,07	8,35	4,51	4,53	n. b.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	5,01	4,62	6,97	n. b.	3,61	3,54	n. b.
FeO . . .	1,28	1,25	0,99	n. b.	0,81	0,89	n. b.
MnO . . .	0,04	0,06	0,10	0,03	n. b.	0,07	n. b.
MgO . . .	19,60	13,02	11,11	13,80	n. b.	11,09	n. b.
CaO . . .	0,40	0,47	0,45	0,45	n. b.	0,41	n. b.
Na <sub>2</sub> O . . .	0,33	0,45	0,41	0,31	n. b.	0,39	n. b.
K <sub>2</sub> O . . .	3,70	5,20	5,80	5,20	n. b.	6,25	n. b.
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . .	9,95	8,26	7,90	8,42	7,62	8,51	n. b.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	0,48	0,47	0,49	0,47	n. b.	0,30	n. b.
CO <sub>2</sub> . . .	—	—	n. b.	n. b.	n. b.	—	n. b.
Summe:	99,61	99,52	99,78	98,87	—	100,04	—

nahmen aus Illit und Chlorit mit geringen Quarzbeimengungen besteht, die quantitative Mineralzusammensetzung aus der chemischen Analyse zu berechnen, um Aussagen über den wahrscheinlichen chemischen Aufbau der einzelnen Minerale machen zu können.

Die Berechnung der quantitativen Mineralzusammensetzung aus der chemischen Analyse erfolgt in dieser Arbeit im Zusammenhang mit der Röntgenuntersuchung. Voraussetzung für die Rechnung ist, die chemische Formel der Minerale zu kennen, die die analysierte Substanz aufbauen, nämlich die Formel des Illits und des Chlorits.

JASMUND<sup>28</sup> gibt für den Illit eine Durchschnittsformel an, die HENDRICKS und ROSS<sup>23</sup> aus 5 Analysen von GRIM u. Mitarb.<sup>18</sup> errechnet haben.

der Fraktion  $0,632 \mu - 2 \mu \varnothing$  (in Gew.-%)

	Proben-Nr.						
	3358	2942	2944	3353	3350	3348	3346
SiO <sub>2</sub> . . .	43,12	46,10	45,68	43,72	49,57	47,96	n. b.
TiO <sub>2</sub> . . .	n. b.	1,99	2,14	1,87	3,17	2,82	n. b.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	19,99	20,87	20,34	20,00	20,32	20,76	n. b.
Gesamt-Fe als Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n. b.	5,38	7,72	7,89	4,01	4,39	n. b.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	n. b.	2,81	5,46	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
FeO . . .	2,00	2,31	2,03	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
MnO . . .	n. b.	n. b.	n. b.	0,15	0,02	0,05	n. b.
MgO . . .	n. b.	10,77	9,43	12,78	7,86	9,63	n. b.
CaO . . .	n. b.	0,43	0,44	n. b.	n. b.	0,51	n. b.
Na <sub>2</sub> O . . .	n. b.	0,36	0,43	n. b.	0,45	0,63	n. b.
K <sub>2</sub> O . . .	n. b.	6,35	6,28	6,43	7,60	7,35	n. b.
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . .	n. b.	7,75	7,70	6,98	7,12	6,31	n. b.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	n. b.	0,29	0,20	0,39	n. b.	n. b.	n. b.
CO <sub>2</sub> . . .	n. b.	—	—	—	n. b.	n. b.	n. b.
Summe:	—	100,29 + MnO	100,36 + MnO	100,21 + CaO + Na <sub>2</sub> O	100,12 + CaO + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100,41 + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—

Diese Formel wird hier nicht verwendet. Vielmehr wird versucht, nach der Methode von HENDRICKS und ROSS<sup>23</sup> aus den eigenen Analysen eine Illit-Formel zu entwickeln.

Nach dieser Berechnungsart ist das zwar nur möglich, wenn es sich bei den analysierten Proben um reine Substanzen handelt, diese von Verunreinigungen also weitgehendst frei sind.

Diese Forderung ist hier keineswegs erfüllt, denn im Falle der analysierten Proben treten Illit und Chlorit als Komponenten auf, von denen eine im obigen Sinne als „Verunreinigung“ angesehen werden muß.

Trotzdem wurde versucht, aus den eigenen chemischen Analysen im Zusammenhang mit den quantitativen Röntgenergebnissen eine Formel für den

Illit zu entwickeln. Gewisse Annahmen müssen dabei allerdings gemacht werden.

Trägt man in einem Koordinatensystem den Prozentgehalt des röntgenographisch bestimmten Illits (% Illit) gegen den Prozentgehalt an  $\text{SiO}_2$  aus der chemischen Analyse (%  $\text{SiO}_2$ ) für die einzelnen Proben auf, so liegen die erhaltenen Punkte mit einiger Annäherung auf einer Geraden (s. Abb. 5). Darin

Bor-Gehalt (nach HARDER)			Chrom-Gehalt (nach FRÖHLICH)			
Pro-ben-Nr.	Fraktion $\mu \varnothing$	g Bor/t	Pro-ben-Nr.	Fraktion $\mu \varnothing$	g Chrom/t	
3350	<0,632	1550	3348	0,632—2	117	
2941	<0,632	1400	2941	0,632—2	106	
2939	<0,632		2933	0,632—2	96	
2937	<0,632		1350	Schwefel-Gehalt (nach RICKE)		
2928	0,632—2	1000	Pro-ben-Nr.	Fraktion $\mu \varnothing$	g Schwefel/t	
2930	0,632—2	800			*	**
2932	0,632—2	1200	3348	0,632—2	510	290
			2941	0,632—2	290	10
			2937	0,632—2	3370	100

\* = Sulfid-Schwefel.

\*\* = Sulfat-Schwefel.

hat der Punkt A die Koordinaten:  $y = 100\%$  Illit,  $x = 51,7\%$   $\text{SiO}_2$ . Das gleiche läßt sich für % Illit/%  $\text{K}_2\text{O}$  und für % Chlorit/%  $\text{MgO}$  durchführen. In Abb. 6 geht Kurve 1 (K 1) durch den Nullpunkt des Koordinatensystems, d. h. alles in der Analyse vorhandene  $\text{K}_2\text{O}$  ist an den Illit gebunden. Punkt B hat die Koordinaten:  $y = 100\%$  Illit,  $x = 8,8\%$   $\text{K}_2\text{O}$ . Kurve 2 (K 2) schneidet die Abszisse bei 3%  $\text{MgO}$ . Daraus folgt, daß bei Abwesenheit von Chlorit (0% Chlorit, 100% Illit) noch 3%  $\text{MgO}$  vorhanden sind. Diese müssen dem Illit zugeschrieben werden.

Unsicherer lassen sich die Gehalte für  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abschätzen. Probe 3350, Fraktion <0,632  $\mu \varnothing$ , besteht nach der Röntgenanalyse aus 90% Illit und 10% Chlorit. Sie enthält nach der chemischen Analyse 0,8%  $\text{FeO}$ , 3,6%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 20,9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (s. Tabelle 8). Die Farbe dieser Probe ist grau, so daß auf Abwesenheit von Hämatit geschlossen werden kann, welcher in kleinsten Mengen schon eine Rotfärbung hervorruft. Die Schätzung, daß bei 100% Illit etwa 3,5—4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etwa 0,5%  $\text{FeO}$  und 22—24%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Substanz vorhanden sind, darf daher wohl als richtig angesehen werden. Literaturangaben<sup>28</sup> über die chemische Zusammensetzung von Illiten zeigen ähnliche Werte. Bei einem  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt von 9% für Illit ist der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wert allerdings niedrig. Der Grund für dieses Defizit an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist noch nicht bekannt und muß durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden.

Für den Illit des Grauen Salztöns von „Königshall-Hindenburg“ darf man in Annäherung folgende chemische Zusammensetzung annehmen: 52%  $\text{SiO}_2$ , 24%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,4%  $\text{FeO}$ , 3%  $\text{MgO}$ , 9%  $\text{K}_2\text{O}$ , 8%  $\text{H}_2\text{O}$ .

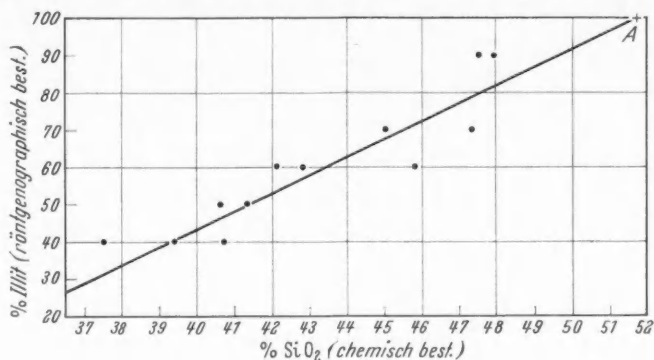
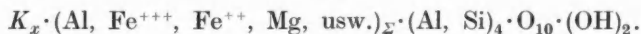


Abb. 5. Illit-Anteil und  $\text{SiO}_2$ -Gehalt; Fraktion  $< 0,632 \mu$

Die allgemeine Formel des Muskovits und muskovitähnlicher Minerale (z. B. Illit) lautet nach HENDRICKS und ROSS<sup>23</sup>:



Darin ist  $x$  = Anzahl der Zwischenschichtionen, im Höchstfall = 1.  $\Sigma$  ist die Zahl der Ionen in der Oktaederposition. Bei trioktaedrischen Mineralen kann

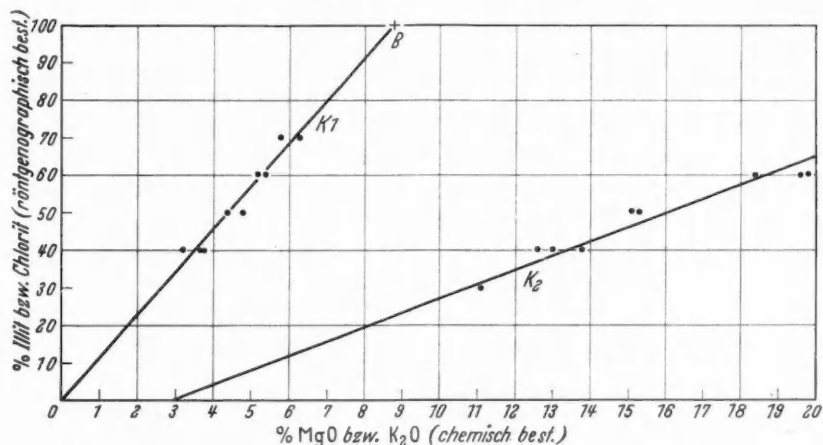


Abb. 6. Illit-Anteil und  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt (K1), Chlorit-Anteil und  $\text{MgO}$ -Gehalt (K2); Fraktion  $< 0,632 \mu$

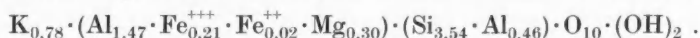
$\Sigma$  maximal = 3 sein, z.B. Phlogopit, wo  $\frac{3}{3}$  der Oktaederplätze mit zweiwertigen Ionen besetzt sind. Beim Muskovit, einem dioktaedrischen Mineral, sind nur  $\frac{2}{3}$  der Oktaederplätze besetzt. In diesem Grenzfall ist  $\Sigma = 2$ .

Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Atomquotienten der in der Analyse gefundenen Prozentgehalte der einzelnen Elemente. Dabei ist immer zu beachten, daß sich die Kationenvalezen und die Anionenvalezen das Gleichgewicht halten.

Die Methode von HENDRICKS und ROSS vernachlässigt bei der Berechnung das in der Analyse gefundene  $\text{H}_2\text{O}^+$ . Die Formel wird aufgestellt auf der Basis von 10 Sauerstoffionen und zwei OH-Ionen für eine Formeleinheit. Alles gefundene  $\text{H}_2\text{O}^+$  wird dabei von den OH-Ionen abgeleitet oder kann zum Teil als absorbiertes Wasser vorhanden sein<sup>30</sup>.

Eine abgewandelte Berechnungsmethode haben BROWN und NORRISH<sup>7</sup> entwickelt. Danach sind 10 Sauerstoffionen + 2 OH-Ionen +  $\text{H}_3\text{O}$ -Ionen in der Formeleinheit vorhanden.

Mit den obigen Werten und mit dem erwähnten Verfahren von HENDRICKS und ROSS wurde folgende chemische Formel für den Illit berechnet:



Eine solche Genauigkeit, wie sie die errechnete Formel durch Angabe der zweiten Dezimale bei den Atomzahlen der einzelnen Elemente in der Formel auszudrücken scheint, ist nicht vorhanden. Auch wird das in den Analysen des Grauen Salztons gefundene Natrium, welches in die Zwischenschicht eintreten kann, bei den Berechnungen nicht berücksichtigt, ebenso nicht das Mangan, das in die Oktaederschicht für Aluminium eintreten kann. Bei Berücksichtigung dieser Elemente würde natürlich eine geringe Veränderung der einzelnen Atomzahlen eintreten. Doch besteht auch nicht die Absicht, eine genauere Formel zu entwickeln, da dies bei der Anzahl der erforderlichen Voraussetzungen nicht möglich ist. Die Formel dürfte aber ausreichend sein für die Berechnung der Mineralzusammensetzung. Zudem gibt sie eine Andeutung der möglichen Zusammensetzung des im Grauen Salzton von „Königshall-Hindenburg“ auftretenden Illits.

Um über das ganze Profil des Grauen Salztons hinweg die Menge des in jeder Probe vorhandenen Illits aus der chemischen Analyse mit Hilfe des quantitativen Röntgenbefundes zu errechnen, wurde die Annahme gemacht, daß dieses Mineral in allen Proben die gleiche chemische Zusammensetzung hat.

Die Berechnung der Illit-Verteilung in den einzelnen Proben erfolgt über die Atomquotienten der einzelnen Elemente. Die in Abhängigkeit von den Röntgenbefunden ermittelten Werte aus der chemischen Analyse sind in Tabelle 11 den quantitativen Röntgenergebnissen gegenübergestellt.

Tabelle 11. Röntgenographisch und chemisch ermittelte Werte für Illit; Fraktion  $< 0,632 \mu \varnothing$

	Proben-Nr.														
	2938	2937	2933	2932	2930	2928	2939	2941	3358	2942	2944	3353	3350	3348	3346
Röntgen-Werte in %	30	40	40	40	50	50	50	60	40	60	70	60	90	70	90
Chemische Werte in %	n. b.	35	41	n. b.	51	n. b.	47	58	40	56	63	56	n. b.	67	n. b.

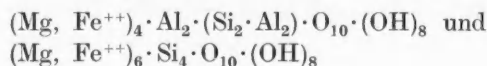
Das in kleiner Menge auftretende  $\text{P}_2\text{O}_5$  wird restlos für Apatit verrechnet. In welcher Form das in der Analyse gefundene  $\text{TiO}_2$  vorliegt, konnte röntgenographisch nicht ermittelt werden.

Nach Abzug aller für den Illit verbrauchten Ionen von der Gesamtanalyse verbleibt der Rest für die Berechnung der quantitativen Verteilung des Minerals

Chlorit. Wie beim Illit ist es auch hier erforderlich, die chemische Zusammensetzung zu kennen.

Die Mineralgruppe der Chlorite wird unterteilt in die zwei großen Abteilungen der Orthochlorite und Leptochlorite<sup>5</sup>.

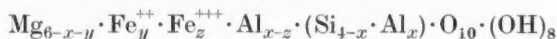
Die Orthochlorite haben eine Zusammensetzung, die sich zwischen



bewegt, wobei noch kleinere Mengen anderer Elemente eingebaut werden können. HEY<sup>25</sup> bezeichnet alle Chlorite mit weniger als 4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als Orthochlorite.

Die Leptochlorite sind reicher an dreiwertigen Ionen, besonders  $\text{Fe}^{+++}$ , und passen nicht in das obige Schema der Orthochlorite.

Für die folgenden Berechnungen kann ein Orthochlorit angenommen werden, der nach BRINDLEY und GILLERY<sup>5</sup> die Zusammensetzung



hat. Drei veränderliche Größen, nämlich  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , bestimmen die genaue chemische Formel dieses Chlorits. Seine prozentuale Zusammensetzung ergibt sich aus den Prozentzahlen der Gesamtanalyse nach Abzug der Illit-Komponente.

Die Berechnung wird wie beim Illit über die Atomquotienten ausgeführt. Die Differenz in den  $\text{SiO}_2$ -Werten wird für Quarz, überschüssiges  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  für Hämatit verrechnet.

Alles  $\text{H}_2\text{O}^+$  wird als von den OH-Ionen abgeleitet angenommen und nicht in die Be-

rechnung aufgenommen. Die Rechnung erfolgt auf der Basis von 10 Sauerstoffionen und 8 OH-Ionen für die Formeleinheit.

In dieser Weise wurde für die meisten Proben des Profils die Zusammensetzung des Chlorits errechnet (Tabelle 12). Nach einem Diagramm von HEY<sup>25</sup> über die chemische Zusammensetzung der Chlorite variieren die nach obigem

Tabelle 12. Berechnete Zusammensetzung des Chlorits; Fraktion  $< 0,632 \mu \varnothing$

Proben-Nr.	Chemische Formel
3348	$\text{Mg}_{4,91} \cdot \text{Fe}_{0,20}^{2+} \cdot \text{Fe}_{0,19}^{3+} \cdot \text{Al}_{0,70} \cdot (\text{Si}_{3,11} \cdot \text{Al}_{0,89}) \cdot \text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_8$
2944	$\text{Mg}_{4,71} \cdot \text{Fe}_{0,22}^{2+} \cdot \text{Fe}_{0,52}^{3+} \cdot \text{Al}_{0,55} \cdot (\text{Si}_{2,93} \cdot \text{Al}_{1,07}) \cdot \text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_8$
2942	$\text{Mg}_{4,71} \cdot \text{Fe}_{0,25}^{2+} \cdot \text{Fe}_{0,42}^{3+} \cdot \text{Al}_{0,62} \cdot (\text{Si}_{2,96} \cdot \text{Al}_{1,04}) \cdot \text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_8$
3358	$\text{Mg}_{4,80} \cdot \text{Fe}_{0,17}^{2+} \cdot \text{Fe}_{0,26}^{3+} \cdot \text{Al}_{0,77} \cdot (\text{Si}_{2,97} \cdot \text{Al}_{1,03}) \cdot \text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_8$
2941	$\text{Mg}_{4,66} \cdot \text{Fe}_{0,26}^{2+} \cdot \text{Fe}_{0,43}^{3+} \cdot \text{Al}_{0,64} \cdot (\text{Si}_{2,93} \cdot \text{Al}_{1,07}) \cdot \text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_8$
2939	$\text{Mg}_{4,53} \cdot \text{Fe}_{0,23}^{2+} \cdot \text{Fe}_{0,33}^{3+} \cdot \text{Al}_{0,91} \cdot (\text{Si}_{2,76} \cdot \text{Al}_{1,24}) \cdot \text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_8$
2930	$\text{Mg}_{4,66} \cdot \text{Fe}_{0,19}^{2+} \cdot \text{Fe}_{0,23}^{3+} \cdot \text{Al}_{0,92} \cdot (\text{Si}_{2,86} \cdot \text{Al}_{1,14}) \cdot \text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_8$
2933	$\text{Mg}_{4,65} \cdot \text{Fe}_{0,16}^{2+} \cdot \text{Fe}_{0,27}^{3+} \cdot \text{Al}_{0,91} \cdot (\text{Si}_{2,82} \cdot \text{Al}_{1,18}) \cdot \text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_8$
2937	$\text{Mg}_{4,52} \cdot \text{Fe}_{0,17}^{2+} \cdot \text{Fe}_{0,24}^{3+} \cdot \text{Al}_{1,06} \cdot (\text{Si}_{2,70} \cdot \text{Al}_{1,30}) \cdot \text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_8$

Tabelle 13. Röntgenographisch und chemisch ermittelte Werte für Chlorit; Fraktion  $< 0,632 \mu \varnothing$

	Proben-Nr.														
	2938	2937	2933	2932	2930	2928	2939	2941	3358	2942	2944	3353	3350	3348	3346
Röntgen- Werte in %	70	60	60	60	50	50	50	40	60	40	30	40	10	30	10
Chemische Werte in %	n. b.	58	52	n. b.	41	n. b.	43	33	54	34	28	n. b.	n. b.	26	n. b.

Verfahren berechneten Chlorite zwischen Sheridanit im Liegenden und Pennin im Hangenden.

Einen Vergleich zwischen den quantitativen Röntgenwerten für Chlorit und der aus der chemischen Analyse errechneten Verteilung zeigt die Tabelle 13, S. 157.

Tabelle 14. Aus der chemischen Analyse berechneter Mineralbestand; Fraktion  $< 0,632 \mu \varnothing$  (in Gew.-%)

	Proben-Nr.														
	2938	2937	2933	2932	2930	2928	2939	2941	3358	2942	2944	3353	3350	3348	3346
Illit . . . . .	n.b.	35	41	n.b.	51	n.b.	47	58	40	56	63	56	n.b.	67	n.b.
Chlorit . . . .	n.b.	58	52	n.b.	41	n.b.	43	33	54	34	28	n.b.	n.b.	26	n.b.
Quarz . . . . .	n.b.	2	3	n.b.	1	n.b.	3	2	1	5	3	n.b.	n.b.	3	n.b.
Hämatit . . . .	n.b.	+	+	n.b.	n.b.	n.b.	+	2	1	+	2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Apatit . . . . .	n.b.	1	1	n.b.	1	n.b.	1	1	1	1	1	1	n.b.	1	n.b.
Summe:	—	96	97	—	94	—	94	96	97	96	97	—	—	97	—

+ = weniger als 0,5% vorhanden.

Die Tabelle 14 zeigt den gesamten aus der chemischen Analyse berechneten Mineralbestand für die Fraktion  $< 0,632 \mu \varnothing$ . Die angegebenen Werte sind auf ganze Zahlen abgerundet.

#### Mikroskopische Untersuchung

In Ergänzung zu den eingehenden röntgenographischen und chemischen Untersuchungen der feinsten Fraktionen des Grauen Salztons von „Königshall-Hindenburg“ erfolgt die Bestimmung des Mineralbestandes der größeren Korngrößenklassen. Diese wurde für die Fraktionen  $6,32 \mu$ — $200 \mu \varnothing$  in Streupräparaten mit dem Polarisationsmikroskop durchgeführt. Der Mineralbestand der Fraktionen  $> 200 \mu \varnothing$  ist mikroskopisch nicht zu ermitteln, da in diesen Korngrößengruppen nur Aggregate vorliegen. Es muß hierbei auf die röntgenographische Untersuchung (s. S. 148) verwiesen werden.

Den qualitativen und quantitativen Mineralbestand der Fraktionen  $6,32 \mu$  bis  $63,2 \mu \varnothing$  gibt die Tabelle 15 an.

Der Quarz kommt hauptsächlich in gerundeten Körnern (detritisch) vor. Daneben wurden, besonders im anhydritischen Liegendteil, idiomorphe Quarze beobachtet. Die Kristalle enthalten in beiden Fällen meistens zahlreiche Einschlüsse. In den detritischen Quarzen sind Flüssigkeitseinschlüsse häufig, welche perlschnurartig die Kristalle durchziehen. Um was für Material es sich bei diesen Fremdkörpern handelt, konnte wegen der geringen Teilchengröße nicht ermittelt werden. Das Vorhandensein von Rutilnadeln in abgerundeten Quarzen ist wahrscheinlich, konnte aber nicht mit letzter Sicherheit nachgewiesen werden.

Der Quotient, idiomorphe Quarzkörner/nichtidiomorphe Quarzkörner, wird vom Liegenden zum Hangenden kleiner. Nach einer groben Auszählung haben in der Probe 2938 20% aller Quarzkörner idiomorphe Ausbildung, Probe 2933 10%, Probe 2930 5%. In den darüber folgenden Proben sind nur noch vereinzelt idiomorphe Quarze zu finden, während die Proben 3350, 3348 und 3346 davon frei sind. Diese idiomorphen Kristalle zeigen hexagonale Tracht, solche in rhomboedrischer Tracht wurden nicht beobachtet. Es ist zu sehen, daß in



Tabelle 15. *Mikroskopisch bestimmter quantitativer Mineralbestand der Fraktionen 6,32  $\mu$  bis 63,2  $\mu$   $\varnothing$  (in Korn-%)*

	Proben-Nr.															
	2938	2937	2933	2932	2930	2928	2939	2941	3358	2942	2944	3353	3350	3348	3346	
Fraktion 6,32 $\mu$ —20 $\mu$ $\varnothing$																
Chlorit . . . .	13	10	9	8	15	11	7	6	8	10	6	7	6	10	9	
Illit . . . . .	25	20	31	24	19	35	29	21	23	25	21	25	25	28	25	
Quarz . . . . .	51	55	50	55	60	49	54	66	60	57	58	55	56	48	60	
Feldspat . . . .	5	8	7	6	3	2	5	5	2	1	5	4	5	5	2	
Glimmer(B+M)*	3	5	1	5	2	2	1	1	2	2	4	3	5	4	2	
Verschiedenes**	3	2	2	2	1	1	4	1	5	5	6	6	3	5	2	
Fraktion 20 $\mu$ —63,2 $\mu$ $\varnothing$																
Chlorit . . . .	10	12	12	10	6	8	8	10	5	7	6	6	4	6	5	
Illit . . . . .	10	8	7	12	9	15	12	10	6	11	9	11	15	12	17	
Quarz . . . . .	60	65	69	70	70	66	61	67	77	71	73	74	74	76	66	
Feldspat . . . .	10	7	5	5	8	3	7	5	2	3	6	2	2	2	5	
Glimmer(B+M)*	7	5	5	1	5	4	4	1	1	3	4	2	2	3	3	
Verschiedenes**	3	3	2	2	2	4	8	7	9	5	2	5	3	1	4	

\* Glimmer (B+M) = Biotit und Muskovit.

\*\* Verschiedenes = Aggregate, Pyrit, Turmalin, Magnesit und nicht bestimmbare Minerale.

einigen Fällen auf idiomorphe Quarze kleinere Quarzindividuen aufgewachsen sind. Außerdem wurden zwei Quarze (Probe 3348) gefunden, die unter einem Winkel von annähernd 84° miteinander verwachsen sind (Japaner-Zwillinge). In einigen idiomorphen Stücken befindet sich in der Mitte des Kristalls eine unregelmäßig gefärbte dunkle Masse, um die herum der Kristall gewachsen zu sein scheint. Diese Beobachtungen deuten auf authigene Neubildung hin, obwohl sicher beweisende Einschlüsse (etwa von Anhydrit) nicht aufgefunden werden konnten.

In der Probe 3358 wurden zwei Stücke Chalzedon gefunden. In Proben mir roter Farbe besitzen die detritischen Quarze in einigen Fällen Überzüge von Eisenoxydhäutchen, die an das Vorkommen von Wüstenlack erinnern.

*Illit und Chlorit.* Diese sitzen oft als feine Blättchen auf der Oberfläche der Quarzkörner oder sie ballen sich in kleinen Aggregaten zusammen. Die Bestimmung der optischen Daten ist daher schwierig. Die Lichtbrechung des Illits liegt bei  $n_y = 1,57$ — $1,58$ , die des Chlorits bei  $n_y = 1,58$ — $1,59$ . Die Chlorite zeigen einen schwachen Pleochroismus von blaßgrün nach gelbgrün.

*Feldspat.* Es wurden K-Feldspat und Plagioklas beobachtet, wobei K-Feldspat in geringerer Menge vorhanden ist als Plagioklas. Verzwillingte und idiomorphe Felspäte wurden nicht beobachtet. Der An-Gehalt der Plagioklase beträgt nach der maximalen Lichtbrechung 20—25%. Messungen auf dem Universaldrehtisch waren wegen der geringen Teilchengröße nicht möglich.

Weiterhin wurde *Biotit* beobachtet, Lichtbrechung  $n_y = 1,60$ , und einige *Muskovit*blättchen, Lichtbrechung  $n_y = 1,57$ .

Die mit „Verschiedenes“ bezeichneten Anteile setzen sich aus *Aggregaten*, *Pyrit*, *Turmalin*, *Magnesit* und nicht bestimmbaren Mineralen zusammen. Pyrit kommt in der Oktaederform (111), hauptsächlich aber in der Würfelform (100) vor. Daneben treten kleine Pyritaggregate auf mit unregelmäßig geformten Pyritkristallen. Turmalin ist sehr selten (etwa 0,01%). Es wurden nur idio-

morphe Stücke gefunden. In der Probe 2933 und in der Probe 2942 wurden drei bzw. zwei Magnesitkörner beobachtet. Die Kristalle sind tafelig nach (0001) ausgebildet. Dabei dürfte es sich um authigene Neubildungen handeln, wie sie auch von BRAITSCH<sup>3</sup> im Flöz Staßfurt, K 2, und im Älteren Steinsalz, Na 2, der Grube „Königshall-Hindenburg“ in größerer Menge gefunden wurden. Es

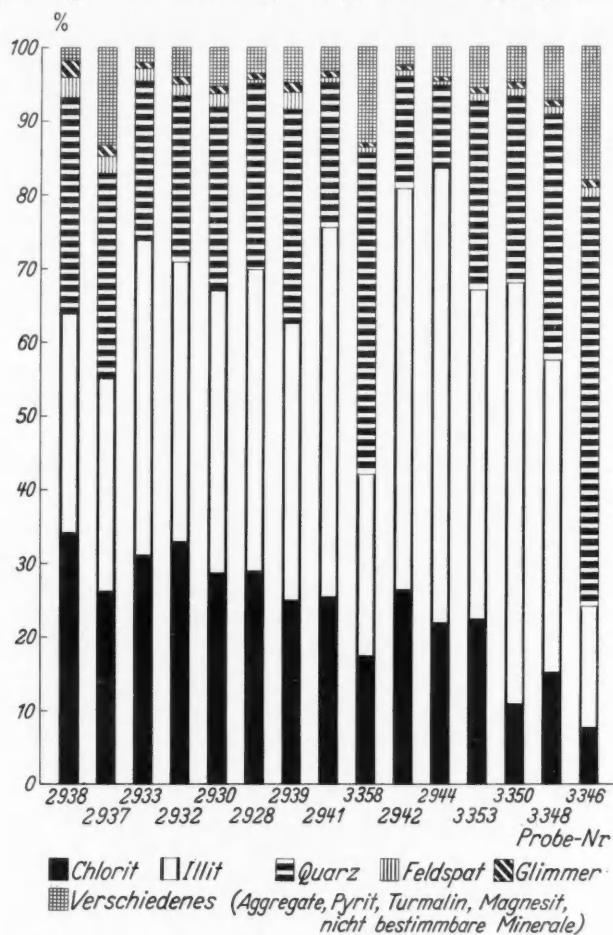


Abb. 7. Mineralbestand des Grauen Salztons von „Königshall-Hindenburg“ (bezogen auf den unlöslichen Rückstand)

ist anzunehmen, daß der Magnesit auch noch in weiteren Proben des Grauen Salztons vorhanden ist, wegen der geringen Menge aber nicht gefunden wurde.

Die Suche nach Fossilien blieb ergebnislos. Sie wurden zuerst von ZIMMERMANN<sup>47</sup> aus dem Salztun Norddeutschlands beschrieben und ebenfalls von BRAITSCH<sup>3</sup> im Na 2 und K 2 von „Königshall-Hindenburg“ beobachtet (Sporen und andere pflanzliche Reste). Doch ist es möglich, daß hier das gleiche gilt wie für das Auffinden von Magnesit.

Der Mineralbestand der Fraktion 63,2  $\mu$ —200  $\mu$   $\varnothing$  aller Proben besteht in der Hauptmenge aus Quarz (etwa 70—80%), während der restliche Anteil über-

wiegend aus Aggregaten besteht und aus anderen Mineralen, die in kleiner Menge vorhanden sind. Diese sind Pyrit, Glimmer (Muskovit und Biotit), Feldspat, Turmalin ( $< 0,01\%$ ). Die Ausbildung dieser Minerale in der Korngrößenklasse  $63,2\ \mu$ — $200\ \mu$   $\varnothing$  ist die gleiche wie in den kleineren Fraktionen.

Den Gesamtmineralbestand des Grauen Salztons von „Königshall-Hindenburg“ zeigt die Abb. 7, und zwar wie er aus der Röntgenanalyse und der mikroskopischen Auszählung ermittelt wurde.

### Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Aus den Beobachtungen und Untersuchungen am Grauen Salzton von „Königshall-Hindenburg“, der nicht, wie die Salze der Zechsteinzeit, ausschließlich ein Eindampfungsprodukt des Meerwassers ist, ergeben sich mehrere Fragen.

#### 1. Wie ist der Transport des tonigen und klastischen Gesteinsmaterials erfolgt?

EVERDING<sup>14</sup> nimmt für den Grauen Salzton eine äolische Bildung an, während PRECHT<sup>37</sup> ihn als eine normale Meeresablagerung deutet. Gegen eine rein äolische Bildung spricht die starke Abnahme der Mächtigkeit des Grauen Salztons vom Beckenrand des Zechsteinmeeres (Reyershausen) gegen das Beckeninnere hin, welches sich nach Norden erstreckte. Während in der Schachtanlage „Königshall-Hindenburg“ der Graue Salzton durchschnittlich 30 m mächtig ist, beträgt die Mächtigkeit desselben Gesteins wenige Kilometer weiter nördlich (Tiefbohrung Sudheim I)<sup>20</sup> nur noch 15 m und sinkt zum Beckeninnern hin bei Volpriehausen auf 9 m ab<sup>21</sup>. Eine äolische Bildung müßte auf eine längere Strecke eine allmählichere Abnahme der Mächtigkeit zeigen. Die Korngrößenanalysen der untersuchten Proben von „Königshall-Hindenburg“ zeigen eine Zunahme des feineren Materials vom Liegenden zum Hangenden des T 3, während im obersten Teil des Profils, T 3c, wieder eine deutliche Zunahme der gröberen Bestandteile zu beobachten ist. Dieses steht in Übereinstimmung mit dem Befund von KÜHN<sup>31</sup> aus den Korngrößenanalysen von „Hansa-Silberberg“ bei Hannover und „Glück-auf I“ bei Sondershausen, woraus er ableitet, daß es sich beim Salzton um eine fluviatile Bildung handelt.

Aus der starken Abnahme der Mächtigkeit von Süden nach Norden und der Korngrößenverteilung des Grauen Salztons kann geschlossen werden, daß die tonig-klastischen Bestandteile dieses Gesteins fluviatil von Süden in das Zechsteinbecken transportiert wurden, wobei in geringem Maße auch noch äolische Elemente mitgewirkt haben können (Pollen, Quarz mit Wüstenlack). Diese Deutung steht ebenfalls mit der Ansicht von CORRENS<sup>2</sup> in Übereinstimmung, wonach in humideren Perioden der Zechsteinzeit feinsten Gesteinsschlamm in das Zechsteinbecken eingespült worden sein kann.

#### 2. Wie kommt es zur Bildung eines tonig-anhydritischen Gesteins im Liegenden und eines tonig-karbonatischen Gesteins im Hangenden des Grauen Salztons?

Nach Entstehung des Decksteinsalzes, welches sich in der „rezessiven“ Phase der Salzabscheidung des Z 2 bildete<sup>34</sup>, müssen Nachschübe von frischem Meerwasser erfolgt sein, das seinen Karbonatgehalt bereits abgegeben hatte, und aus welchem dann die Abscheidung von Gips erfolgte, der später zu Anhydrit umgewandelt wurde, und der mit dem eingeschlammten terrigenen Material

den anhydritischen Liegendteil des Grauen Salztons bildete. Zur Frage der Gips-Anhydrit-Entstehung in diesem Falle ist zu sagen, daß allerdings keine Pseudomorphosen von Anhydrit nach Gips gefunden wurden.

Eine andere Möglichkeit der Entstehung des anhydritischen Liegendteils, T 3a, ist die, daß Calcium mit dem terrigenen Material vom Festland zugeführt wurde, welches mit dem  $\text{SO}_4^{2-}$  der Mutterlaugen unter Gips- oder Anhydritbildung reagierte. Auf diese Weise suchte ERDMANN<sup>13</sup> die Anhydritvorkommen der Zechsteinzeit zu erklären.

Die Frage des Vorkommens von Anhydrit im anhydritischen Liegendteil, T 3a, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht ausführlicher behandelt werden. Jedenfalls ist es nicht möglich, allein durch Verdünnung der Mutterlaugen (z. B. durch Regenwasser) die Bildung von Steinsalz und Gips (oder Anhydrit) über dem Kalilager zu erklären.

In der dem anhydritischen Liegendteil folgenden Phase, während der sich der tonig-sandige Teil des Grauen Salztons bildete, kamen dann nur sehr geringe Anhydrit- und Steinsalzmengen zur Ausfällung. Dieses ist nach LOTZE<sup>34</sup> der Tiefpunkt der Salzabscheidung, dem dann die „progressive“ Phase des Zechstein 3 folgte, in der zunächst Karbonate entstanden, die zusammen mit noch zugeführtem terrigenen Material den karbonatischen Hangendteil des Grauen Salztons bildeten, worauf alleinige Abscheidung von Ca-Sulfat, Hauptanhydrit, folgte.

### 3. Was ist über die Entstehung der Tonminerale zu sagen ?

Neben der Einschwemmung der tonig-klastischen Bestandteile des Grauen Salztons in das Ablagerungsgebiet ist die Neubildung von Mineralen, besonders von Tonmineralen, zu beachten.

CORRENS, 1939, (zusammengefaßt in <sup>2</sup>) nimmt auf Grund zahlreicher Untersuchungen an Proben der „Meteor-Expedition“ und anderer Sedimente an, daß die Tonminerale in normalen Sedimenten zum größten Teil detritischen Ursprungs sind. Veränderungen während der Sedimentation und diagenetische Neubildungen sind dabei nicht ausgeschlossen. Zu dem gleichen Ergebnis kommt 1958 WEAVER<sup>44</sup>.

In Salzgesteinen herrschen aber andere Verhältnisse. FÜCHTBAUER und GOLDSCHMIDT<sup>16</sup> konnten feststellen, daß die Mineralkombination in den verschiedenen Facies der Zechsteinformation nicht einheitlich ist, was sie mit diagenetischen und synsedimentären Mineralbildungen erklären. Damit in Übereinstimmung steht die Feststellung der vorliegenden Arbeit über den Wechsel der Chlorit-Zusammensetzung in den untersuchten Proben.

Über die Herkunft des Illits ist folgendes zu sagen: Hydrothermale Versuche an synthetischen und natürlichen Muskoviten von YODER und EUGSTER<sup>46</sup> haben gezeigt, daß sich bei Temperaturen unter 400° C Muskovite vom 1 Md-Typ (einschichtig monoklin ungeordnet) bilden, die dann in den 1 M-Typ (einschichtig monoklin) übergehen, während bei höheren Temperaturen entstandene Muskovite den 2 M-Typ (zweischichtig monoklin) besitzen. Diese verschiedenen Typen können röntgenographisch unterschieden werden. Von den 2 M-Muskoviten leiten sich die 2 M-Illite ab. Dieser Typ ist die häufigste Illit-Modifikation in Tonschiefern und Karbonatgesteinen. Auf Grund der Versuche von YODER und EUGSTER kann geschlossen werden, daß die Illite in Sedimentgesteinen zum größten Teil detritischer Herkunft sind<sup>44</sup>.

Eigene Untersuchungen über den Struktur-Typ des Illits in Grauen Salzton von „Königshall-Hindenburg“ wurden nicht durchgeführt. Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, daß FÜCHTBAUER und GOLDSCHMIDT<sup>16</sup> an mehreren Proben aus dem norddeutschen Zechstein den Struktur-Typ des Illits röntgenographisch festgestellt haben, wobei sie nur Illite vom 2 M-Typ fanden. Mit einiger Sicherheit darf dieser Befund auch für „Königshall-Hindenburg“ gelten. Dieses spricht also für eine detritische Herkunft der großen Illitmengen im T 3.

Für den Chlorit ist dagegen eine Entstehung an Ort und Stelle aus der Lösung als diagenetische Neubildung anzunehmen. Solche Neubildungen beschreibt v. ENGELHARDT<sup>12</sup> (nach Beobachtungen von DRONG) aus einem Valendis-Sandstein vom Erdölfeld Barenburg, NW Hannover. Außerdem konnte BRAITSCH (freundliche mündliche Mitteilung) in ein und demselben Horizont aus Flöz Thüringen des Zechstein I (Carnallit-Hartsalz-vertaubtes Salz) sichere Chloritneubildungen nachweisen. Auch FÜCHTBAUER und GOLDSCHMIDT<sup>16</sup> vertreten die Annahme der Chloritneubildung aus der Lösung.

#### 4. Welche Ursachen gibt es für die Variation in der chemischen Zusammensetzung der Chlorite?

Die Änderung der Chloritzusammensetzung, welche röntgenographisch und analytisch festgestellt werden konnte, spricht für eine diagenetische Neubildung des Chlorits, da es nicht wahrscheinlich ist, daß in einem relativ kurzen Ablagerungszeitraum Chlorite verschiedener Zusammensetzung eingeschwemmt worden sind. Die Intensitätsverhältnisse der Röntgenreflexe des Chlorits in den untersuchten Proben deuten auf einen zunehmenden Ersatz von Mg durch  $\text{Fe}^{++}$  in diesem Mineral vom Hangenden zum Liegenden des Profils hin. Ordnet man die chemisch untersuchten Chlorite mit ihrer errechneten chemischen Formel in das von HEY<sup>25</sup> aufgestellte Diagramm ein, so haben diese Chlorite eine Zusammensetzung, wie sie der des Sheridanits (Liegendes), des Klinochlors und des Pennins (Hangendes) entspricht. Es muß daher angenommen werden, daß sich die chemische Zusammensetzung der Lösung, aus der sich der Chlorit bildete, änderte. Das Vorkommen zahlreicher idiomorpher Quarze im anhydritischen Liegendteil und die Abnahme der Häufigkeit derselben zum Hangenden hin, zeigt, daß die chemische Zusammensetzung der Lösung nicht immer die gleiche gewesen ist. Ob hierbei der ansteigende Karbonatgehalt im karbonatischen Hangendteil für die Änderung der Chlorit-Zusammensetzung verantwortlich ist, kann mit den bisherigen Untersuchungen noch nicht entschieden werden.

#### Zusammenfassung

Es wurden 15 stratigraphisch aufeinanderfolgende Proben des Grauen Salztons aus dem Kalisalzbergwerk „Königshall-Hindenburg“, Reyershausen bei Göttingen, auf ihren Mineralbestand untersucht und ihre chemische Zusammensetzung ermittelt. Die Hauptkomponenten des löslichen Anteils (Salz) sind Anhydrit, Steinsalz und Dolomit, während sich der unlösliche Anteil zum größten Teil aus Illit, Chlorit und Quarz zusammensetzt. Die Korngrößenfraktionen  $< 6,32 \mu$  des unlöslichen Anteils bestehen fast ausschließlich aus Illit und Chlorit. Die röntgenographische und mikroskopische Untersuchung ergab eine kontinuierliche Zunahme des Illitgehaltes vom Liegenden zum Hangenden des



Profils und eine Abnahme des Chloritgehaltes. Im Zusammenhang mit der Röntgenanalyse konnte der Chemismus dieser beiden Tonminerale bestimmt werden. Es zeigte sich, daß der Chlorit seine Zusammensetzung innerhalb des Profils ändert. Sie entspricht der des Sheridanits (Liegendes), des Klinochlors und des Pennins (Hangendes). Für den Illit muß detritische Herkunft angenommen werden, während der Chlorit sich wahrscheinlich aus der Lösung gebildet hat und damit eine diagenetische Neubildung ist.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. CORRENS, danke ich herzlich für die Überlassung dieser Arbeit, für sein reges und förderndes Interesse an ihrem Verlauf und alles, was ich bei ihm lernen durfte. Ebenso gilt mein Dank Frau Dr. P. SCHNEIDERHÖHN und Herrn Dozent Dr. BRAITSCH für vielerlei freundliches Entgegenkommen und wertvolle Hinweise im Verlaufe dieser Arbeit.

Weiterhin möchte ich es nicht versäumen, der Direktion der Burbach-Kaliwerke, besonders aber Herrn Direktor EBERHARDT, für das stete Entgegenkommen bei den zahlreichen Befahrungen der Grube „Königshall-Hindenburg“ zu danken. Ebenso danke ich den Herren Geologen Dr. A. BAAR und Dr. J. HENTSCHEL für ihre Hilfsbereitschaft bei den Probenahmen.

### Literatur

- <sup>1</sup> D'ANS, J., D. BREDTSCHNEIDER, H. EICK u. H.-E. FREUND: Untersuchungen über die Calciumsulfate. *Z. Kali u. Steinsalz* **9**, 17—38 (1955). — <sup>2</sup> BARTH, T. F. W., C. W. CORRENS u. P. ESKOLA: Die Entstehung der Gesteine. Berlin: Springer 1939. — <sup>3</sup> BRAITSCH, O.: Mineralparagenesis und Petrologie der Staßfurtsalze in Reyershausen. Habil.-Schr. der Mathem.-Naturw. Fakultät der Universität Göttingen 1959. — <sup>4</sup> BRINDLEY, G. W.: X-ray identification and crystal structures of the clay minerals. London 1951. — <sup>5</sup> BRINDLEY, G. W., and F. H. GILLERY: X-ray identification of chlorite species. *Amer. Mineralogist* **41**, 169—186 (1956). — <sup>6</sup> BRINDLEY, G. W., and R. F. YOEEL: A chemical determination of tetrahedral and octahedral aluminium in a silicate. *Acta Crystallogr.* **4**, 495—496 (1951). — <sup>7</sup> BROWN, G., and K. NORRISH: Hydrous micas. *Mineral. Mag.* **29**, 929—932 (1952). — <sup>8</sup> CORRENS, C. W.: Einführung in die Mineralogie. Berlin: Springer 1949. — <sup>9</sup> CORRENS, C. W., u. W. SCHOTT: Vergleichende Untersuchungen über Schlamm- und Aufbereitungsverfahren von Tonen. *Kolloid-Z.* **61**, 68—80 (1932). — <sup>10</sup> ECHLE, W.: Diss. Göttingen 1960. — <sup>11</sup> ENGELHARDT, W. v.: Über die Möglichkeit der quantitativen Phasenanalyse von Tonen mit Röntgenstrahlen. *Z. Kristallogr.* **106**, 430—459 (1955). — <sup>12</sup> ENGELHARDT, W. v.: Der Porenraum von Tonen und Sanden und seine Veränderung während der Diagenese. *Geol. Fören. Föhr.* **81**, 353—372 (1959). — <sup>13</sup> ERDMANN, E.: Die Entstehung der Kalisalzagerstätten. Bericht über den IV. Dtsch. Kalitag. *Z. angew. Chem.* **21**, H. 32 (1908). — <sup>14</sup> EVERDING, H.: Zur Geologie der Deutschen Zechsteinsalze in Deutschlands Kalibergbau. *Festschr. z. X. Allg. Bergmannstage in Eisenach*. Berlin 1907. — <sup>15</sup> FRÖHLICH, F.: Die geochemische Verteilung von Chrom in der Erdkruste. Diss. Göttingen 1959. — <sup>16</sup> FÜCHTBAUER, H., u. H. GOLDSCHMIDT: Die Tonminerale der Zechsteinformation. *Beitr. Mineral. Petrogr.* **6**, 320—345 (1959). — <sup>17</sup> GRIM, R. E.: *Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill Book Comp. 1953. — <sup>18</sup> GRIM, R. E., R. H. BRAY and W. F. BRADLEY: The mica in argillaceous sediments. *Amer. Mineralogist* **22**, 813—829 (1937). — <sup>19</sup> HARDER, H.: Beitrag zur Geochemie des Bors. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen II.* **6**, 123—183 (1959). — <sup>20</sup> HARTWIG, G.: Schematismus der Salztektunik auf nordhannoverschen Salzaufpressungspfeilern. *Z. Kali* **23**, 22 (1929). — <sup>21</sup> HARTWIG, G.: Zur Petrographie und Transversalverschiebung der tieferen Stufen der Zechstein-Großfolge 2 im Untergrund von Solling-Elfas und Dün-Hainlaite-Eck. *Z. Kali u. Steinsalz* **8**, 8—29 (1955). — <sup>22</sup> HEIM, D.: Über die mineralischen, nichtkarbonatischen Bestandteile des Cenoman u. Turon d. mitteldeutschen Kreidemulden u. ihre Verteilung. *Heidelb. Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **5**, 302—330 (1957). — <sup>23</sup> HENDRICKS, S. B., and C. S. ROSS: Chemical composition and genesis of glauconite and celadonite. *American Mineralogist*. **26**, 683—708 (1941). — <sup>24</sup> HENTSCHEL, J.: Die Faciesunterschiede im Kaliflöz Staßfurt im Kalisalzbergwerk „Königshall-Hindenburg“ bei Nörten-Hardenberg. Diss. Mainz 1958. — <sup>25</sup> HEY, M. H.: A new review of the chlorites. *Mineral. Mag.* **30**, 277—292 (1954). — <sup>26</sup> HILLEBRAND, W. F., G. E. F. LUNDELL, H. A. BRIGHT and J. I. HOFFMANN: *Applied inorganic analysis*. New York:



John Wiley & Sons 1953. — <sup>27</sup> JASMUND, K.: Texturaufnahmen von blättchenförmigen Mineralen submikroskopischer Größenordnung in einer Debye-Scherrer Kamera. Neues Jb. Mineral., Mh. H. 3, 63—72 (1950). — <sup>28</sup> JASMUND, K.: Die silicatischen Tonminerale. Weinheim: Verlag Chemie 1955. — <sup>29</sup> JOHNS, W. D., R. E. GRIM and W. F. BRADLEY: Quantitative estimations of clay minerals by diffraction methods. J. Sediment. Petrology 24, 242—251 (1954). — <sup>30</sup> KELLEY, W. P.: Interpretation of chemical analysis of clays. Clays and Clay Techn. Bull. 169, 92—94 (1955). — <sup>31</sup> KÜHN, R.: Über den Mineralgehalt der Salztone. Schriften aus dem Mineralog. Petrogr. Inst. der Universität Kiel. Kiel 1938. — <sup>32</sup> LIPPMANN, F.: Mineralogische Untersuchungen an einigen niederhessischen Tertiärtonen (Unter besonderer Berücksichtigung der DTA). Heidelb. Beitr. Mineral. u. Petrogr. 3, 219—252 (1952). — <sup>33</sup> LIPPMANN, F.: Anwendungsmöglichkeiten der Guinier-Kamera nach v. WOLFF bei der röntgenographischen Tonuntersuchung. Heidelb. Beitr. Mineral. u. Petrogr. 4, 251—254 (1954). — <sup>34</sup> LOTZE, F.: Der Gang der Salzabscheidung im innersten Teil des Deutschen Zechsteinbeckens. Z. Kali 28, 237—239 (1934). — <sup>35</sup> MARCUS, E., u. W. BILTZ: Über die chemische Zusammensetzung der Staßfurter Salztone. Z. anorg. Chem. 68, 91—101 (1910). — <sup>36</sup> MARCUS, E., u. W. BILTZ: Über die chemische Zusammensetzung des Roten Salztones. Z. anorg. Chem. 77, 119—123 (1912). — <sup>37</sup> PRECHT, H.: Über Vorkommen und Verarbeitung von Salzton aus dem Staßfurter Lager. Chem.-Ztg. 6, 197 (1882). — <sup>38</sup> REIDEMEISTER, C.: Über Salztone und Plattendolomite im Bereiche der norddeutschen Kalisalzlagertstätten. Diss. Kiel 1911. — <sup>39</sup> RICHTER-BERNBURG, G.: Stratigraphische Gliederung des Deutschen Zechsteins. Z. dtsch. geol. Ges. 105, 843—854 u. Tafel (1953). — <sup>40</sup> RICKE, W.: Diss. Göttingen 1960. — <sup>41</sup> SHAPIRO, L., and W. W. BRANNOCK: Rapid analysis of silicate rocks. Geological Survey Bull. 1036-C. Revised from Circular 165. Washington 1956. — <sup>42</sup> STEPHEN, I., and D. M. C. McEWAN: Clay Minerals Bull. 1, 157—161 (1951). — <sup>43</sup> WEAVER, C. E.: Geologic interpretation of argillaceous sediment. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geologists 42, 254—271 (1958). — <sup>44</sup> WEAVER, C. E.: A discussion on the origin of clay minerals in sedimentary rocks. Proc. of Fifth Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals, 159—173, 1958. — <sup>45</sup> WOLFF, T. v.: Beschreibung einer leicht justierbaren Guinier-Kamera für alle Winkeleinstellungen. Heidelb. Beitr. Mineral. Petrogr. 4, 243—250 (1954). — <sup>46</sup> YODER, H. S., and H. P. EUGSTER: Synthetic and natural muscovites. Geochim. Cosmochim. Acta 8, 225—280 (1955). — <sup>47</sup> ZIMMERMANN, E.: Marine Versteinerungen aus der Kaliregion des Norddeutschen Zechsteins. Z. dtsch. geol. Ges. 47 (1904).

Dr. HANS NIEMANN,

Sedimentpetrographisches Institut der Universität Göttingen, Lotzestr. 13

Aus dem Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Heidelberg  
(Direktor: Prof. Dr. SCHÜLLER)

## Isomorphiebeziehungen in der Wolframitgruppe \*

Von

HELMUT SCHRÖCKE

Mit 18 Textabbildungen

(Eingegangen am 19. Januar 1960)

### Inhalt

	Seite
A. Einleitung und Problemstellung . . . . .	166
B. Die Bildungsbedingungen von Wolframmineralien . . . . .	168
I. Das geochemische Auftreten von Wolfram und Wolframitparagenesen . . . . .	168
II. Die Zusammensetzung der Wolframite . . . . .	170
C. Bestimmung der Zusammensetzung von Wolframiten . . . . .	171
I. Methodik der röntgenographischen Ermittlung der Zusammensetzung . . . . .	171
II. Zusammensetzung von paragenetisch bekannten Wolframiten . . . . .	172
D. Phasenanalytische Untersuchungen . . . . .	174
I. Kurze kristallchemische Übersicht der Wolframitgruppe . . . . .	174
II. Mögliche Mischungskomponenten der Nebengehalte . . . . .	175
1. Isotype Komponenten . . . . .	175
2. Heterotype Komponenten . . . . .	175
a) Rutilgitter S. 175. — b) Columbitgitter S. 176. — c) Sc-Verbindungen S. 177. — d) Verbindungen der seltenen Erden S. 177. — e) Sonstige Spurengehalte S. 179.	
III. Darstellung der Ausgangssubstanzen . . . . .	179
1. Wolframate . . . . .	179
a) $\text{MnWO}_4$ S. 179. — b) $\text{FeWO}_4$ S. 179. — c) Weitere Wolframate S. 180.	
2. Niobate vom Typ $\text{AB}_2\text{O}_6$ . . . . .	180
3. Niobate vom Typ $\text{ABO}_4$ . . . . .	180
a) Scandiumniobat S. 180. — b) Eisen (III)- und Mangan (III)-Niobat S. 181.	
4. $\text{NbO}_2$ . . . . .	182
5. Molybdate . . . . .	182
IV. Phasenanalytische Methodik . . . . .	182
1. Genauigkeitsbetrachtungen . . . . .	185
V. Ergebnisse der Phasenanalyse . . . . .	188
1. Eichgeraden der Systeme . . . . .	188
2. Untersuchte Systeme . . . . .	191
a) Systeme mit Wolframitgitter S. 191. — b) Heterotype Systeme mit $\text{FeWO}_4$ und $\text{MnWO}_4$ S. 195.	
E. Diskussion der Ergebnisse . . . . .	196
I. Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit dem Naturbefund . . . . .	196
II. Verwendbarkeit von Mischkristallen als geologische Thermometer . . . . .	199
Zusammenfassung . . . . .	204
Literatur . . . . .	205

### A. Einleitung und Problemstellung

Die Wolframite als im wesentlichen binäre Mischkristalle aus Hübnerit und Ferberit sind paragenetische Durchläufer in magmatogenen Lagerstätten saurer

\* Ein Teil dieser Arbeit wurde im Sommer 1958 der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät der Ruprecht-Karl-Universität zu Heidelberg als Habilitationsschrift vorgelegt.

Intrusiva. Ihr Bildungsbereich beginnt in den Pegmatiten und reicht bis zu kaltthermalen Bedingungen, ja bis zu Oxydationszonen herab. Der Bildungsbereich überspannt also etwa 600°.

Bisher sind Wolframate von Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni mit Wolframitgitter bekannt. In der Natur wurden nur die Wolframate von Fe, Mn und ganz selten von Zn beobachtet, nicht aber z.B. das stabilste Wolframitgitter,  $\text{MgWO}_4$ . Aus allen bisher weitgehend unbekannten Vorgängen, die zum Nichtauftreten von  $\text{MgWO}_4$  als Mineral führen, sind die Isomorphiebeziehungen in der Wolframitgruppe ein bisher auch unbekanntes Glied. Es interessieren hierbei ganz besonders die Mischbarkeiten in geologisch realisierten Temperaturbereichen, die sich

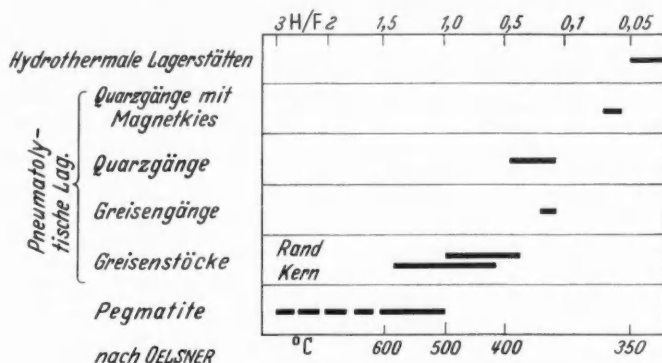


Abb. 1. Die  $H/F$  (Quotient aus dem Gewichtsanteil Hübnerit und Ferberit)-Bereiche von Wolframiten aus verschiedenen Paragenesen mit Eintragung der Temperaturen nach OELSNER<sup>22a</sup>

bis weit unterhalb der experimentell noch durch Festkörperreaktionen erreichbaren erstrecken. Nachdem hierfür die experimentellen Voraussetzungen gefunden waren<sup>25d</sup>, die sich inzwischen mit Erfolg auf andere oxydische Systeme (Diss. ÖZTUNALI, KLUTH) und auch sulfidische Systeme (Diss. MOH, SCHÜCK) übertragen ließen, konnte ein solcher Aufgabenbereich mit Erfolg untersucht werden.

Die Spurengehalte der Wolframite und ihre Abhängigkeit von der Paragenese wurden untersucht von EBERHARD<sup>9</sup>, LEUTWEIN<sup>19</sup>, auch von SCHRÖCKE<sup>25b</sup>. Im Wolframit sind eingebaut:  $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$  bis über 1 Gew.-%,  $\text{TiO}_2$  bis 0,08%,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  bis 0,4% sowie kleinere Gehalte von seltenen Erden, Cu, Ag, Ca, In, Ge, Sn, V, As, Bi, Mo. Es ist nun lagerstättenkundlich und auch geochemisch von großem Interesse, wieviel von den eben aufgeführten Nebenbestandteilen ins Gitter des Wolframites aufgenommen werden kann und in welcher Form sie im Gitter untergebracht sind.

LEUTWEIN und OELSNER<sup>22a</sup> entdeckten, daß Wolframit je nach Paragenese einen ganz bestimmten engen Bereich der Zusammensetzung hat. Die entsprechende Abbildung aus OELSNER<sup>22a</sup> mit Einzeichnung der ungefähren Temperaturen sei hier aufgeführt (Abb. 1). Zur Überprüfung dieses Schemas sollen von eigenen und Proben des Heidelberger Institutes möglichst zahlreiche Bestimmungen vorgenommen werden. Die chemische Analyse soll dabei durch ein röntgenographisches Verfahren ersetzt werden.

Wenn der  $H/F$ -Quotient als analytisches Ergebnis des Gewichtsverhältnisses Hübnerit/Ferberit umgerechnet wird auf Mol-% und die Abbildung (Abb. 2) in

die Form eines Zweikomponentensystems gebracht wird, ergibt sich eine Darstellung, die an die Entmischungskurve eines Zweistoffsystems erinnern könnte. Falls diese Kurve mit der experimentell zu ermittelnden Entmischungskurve des Systems  $\text{FeWO}_4$ — $\text{MnWO}_4$  übereinstimmt oder durch Veränderung der empirisch-lagerstättenkundlich angebrachten Temperaturskala der Abb. 1 in Übereinstimmung gebracht werden könnte, wäre das Verhältnis der beiden Komponenten im Wolframit praktisch als geologisches Thermometer benutzbar. Die Wolframite zeigen nun folgende Eigentümlichkeiten: 1. sind in ihnen noch niemals Entmischungen beobachtet worden und 2. waren bisher noch niemals die bei Existenz einer Entmischungskurve bei entsprechenden Konzentrationen zu erwartenden zwei Grenzmischkristalle paragenetisch beobachtet worden. Während das Fehlen

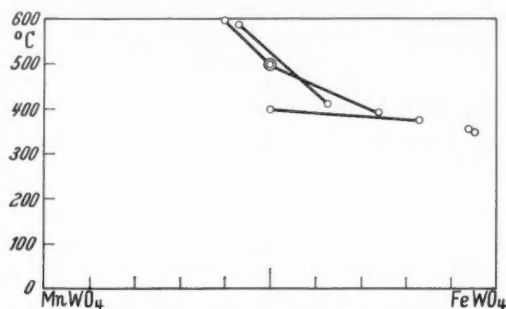


Abb. 2. Umzeichnung der H/F-Bereiche der verschiedenen Paragenesengruppen von Abb. 1 in ein  $T$ - $x$ -Diagramm,  $x$  in Mol-%

von Entmischungen ein rein kinetischer Effekt sein kann und die Anwendbarkeit als geologisches Thermometer nicht hindert, muß Punkt 2 genauer untersucht werden.

Die Vorversuche wurden zusammen mit Herrn Prof. BERDESINSKI unternommen und versucht, Wolframate verschiedener Zusammensetzung durch gemeinsame Fällung der Kationen zu erhalten. Da die Entwässerung Schwierigkeiten machte, wurde dieser Weg wieder verlassen. Dem Max-Planck-Institut

für Silikatforschung in Würzburg sowie Herrn Dr. BAUMGART in Mannheim danke ich für Schmelzpunktsbestimmungen an Wolframaten, Herrn Dr. LENNÉ vom Ammoniaklabor der BASF für die Anfertigung einer Reihe von Guinieraufnahmen. Besonders aber sei Herrn Prof. RAMDOHR gedankt für sein stetes Interesse an der Arbeit, sowie für die Anschaffung der notwendigen Apparaturen.

## B. Die Bildungsbedingungen von Wolframmineralien

### I. Das geochemische Auftreten von Wolfram und Wolframitparagenesen

In den drei großen Zweigen des geochemischen Geschehens wird W praktisch nur im magmatischen Zweig bis zu wirtschaftlich nutzbaren Lagerstätten angereichert. Im Gegensatz zu Mo, das auch in Nephelinsyeniten in höheren Konzentrationen vorkommt, ist W fast nur in sauren Kalkalkaligesteinen, Graniten oder Granodioriten, oder leicht alkalibetonten Graniten angereichert. Neuerdings ist hier eine Ausnahme bekanntgeworden. Im magmatischen Zyklus der Wernerberge in Ostgrönland<sup>2</sup>, der Ultrabasite bis zu Nephelinsyeniten und Alkaligraniten umfaßt, gibt es in einem Alkaligranit Quarz-Glimmer-Topas-Greisen mit Zinnstein und darin Trümer mit Molybdänglanz und Wolframit.

In der magmatischen Hauptkristallisation kommt W im Gegensatz zu Sn nicht mit eigenen Mineralien vor, das als Zinnstein in der magmatischen Hauptkristallisation und der magmatischen Spätphase (deuterische Phase<sup>22b, 25a</sup>) sogar lagerstättenbildend auftreten kann.

In Pegmatiten, pneumatolytischen und hydrothermalen Paragenesen kommt Wolframit bis zum kaltthermalen Ende lagerstättenbildend vor. In einige z.T. seltene pegmatitische Mineralien wie Columbit, Samarskit, Scheteligit, auch Zinnstein kann W in geringen Mengen eintreten. Als Seltenheit bildet sich hydrothermal Tungstenit  $WS_2$ .

In Pegmatiten ist Wolframit verbreiteter als Scheelit. Das Auftreten von Scheelit deutet hier auf Karbonatgesteine in der Nachbarschaft oder außergewöhnlich CaO-reiche Systeme. Im Pegmatit des Brusiusvorkommens, Südwestafrika, sind große Bruchstücke von Scheelit mit einem bis 5 mm dicken Reaktionsraum von Wolframit umgeben.

In allen pneumatolytischen Paragenesen außer den Kontaktpneumatolyten mit Scheelit wird Wolframit gebildet. In Pegmatiten und Pneumatolyten außer Kontaktpneumatolyten gibt es praktisch keine Paragenese von Wolframit neben Mineralien mit  $Fe^{3+}$ .

Dies ändert sich jedoch in hydrothermalen Vorkommen. Hier wird öfters Wolframit in Paragenese mit Magnetit oder Hämatit (z.B. Boulder Col., Boriana Mine, Ariz.) beobachtet. Falls Karbonatgesteine in der Nachbarschaft anstehen oder Karbonate an der Paragenese teilnehmen, bildet sich stets Scheelit z.T. neben Wolframit (z.B. Boriana Mine, Blue Wing Distr., Idaho, Atolia Mine, Calif.). Wenn genügend S vorhanden ist, um S-reiche Sulfide zu bilden, entstehen Paragenesen wie Wolframit, Pyrit, Kupferkies u.a. Sulfide, die z.T. durch ihren Feldspatgehalt zeigen, daß sie hochtemperiert gebildet sind (z.B. Blue Wing). An die Nachbarschaft des Sierra-Nevada-Plutons ist eine große Lagerstättenprovinz geknüpft, deren Lagerstätten katathemal und tiefer temperiert sind und Hübnerit, Quarz, Triplit, Muskovit, örtlich Adular und Albit, Flußspat sowie viele Sulfide bis zu Ag-Polysulfiden enthalten.

Falls im weiteren Verlauf der Lagerstättenbildung Ca-reiche Lösungen auftreten, wird Wolframit in Scheelit umgewandelt z.B. in Zinnwald und z.T. orientiert verdrängt. Infolge Ähnlichkeit von Gitterdimensionen gibt es hier auch orientierte Verwachsungen von Wolframit und Scheelit<sup>23c</sup>.

Das kaltthermale Ende des Bildungsbereiches von Wolframit wird durch vereinzelte Funde von Gelstrukturen<sup>23a</sup> gekennzeichnet. Hier geht W häufig in noch unbekannter Form in Psilomelan ein, wobei im einzelnen schwer zu entscheiden ist, ob die betreffenden Bildungen aszendente oder deszendente sind. Bekannt sind W-Gehalte in Manganomelanmineralien von Golconda, Nevada<sup>14</sup> und aus dem Schwarzwald<sup>16</sup>.

Bei den Zustandsbedingungen der Tagesoberfläche kann sich kein geordnetes Wolframitgitter mehr bilden. In der Oxydationszone sulfidischer Gänge von Dernbach bei Montabaur findet sich als Seltenheit büschelförmig dünnadeliger Wolframit auf Glaskopf. Dieser Wolframit zeigt jedoch eindimensionale Lagenfehlordnung (Mitteilung von Dr. HELLNER, Marburg). Die Erfahrung, daß Kristalle um so mehr irreversible Baufehler enthalten, je niedriger die Kristallisationstemperatur ist, ist z.B. auch bei  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ <sup>31</sup> gemacht worden. Pegmatitischer Wolframit von Zinnwald zeigte auch bei 50stündiger Belichtung im Drehdiagramm mit an Pentaerythrit gespiegelter monochromatischer Strahlung keine diffusen Streifen, er hat also keine wesentlichen Baufehler.



Im exogenen Bereich können Wolframit und Scheelit zwar in Seifen angereichert werden, sie werden aber doch unter Bildung einer ganzen Serie von  $H_2O$ -haltigen Mineralien abgebaut und gehen als Wolframation in Lösung. Dabei wirken auf Wolframate ein  $H^+$ -,  $OH^-$ -Ionen, nicht jedoch  $CO_3^{2-}$ - und  $Fe^{3+}$ -Ionen<sup>10</sup>. Über das weitere Schicksal von W ist noch sehr wenig bekannt. W ist angereichert in Mn-Mineralien von Oxydationszonen und Sedimenten (z. B. Mn-Knollen im roten Tiefseeton) sowie Schwarzschiefern<sup>11</sup>.

Über das Verhalten von W im metamorphen Bereich ist ebenfalls noch wenig bekannt. Neuerdings ist bei Mpororo, Uganda, eine eigenartige Lagerstätte untersucht worden. Schwarze graphitische Phyllite werden schwarmartig von bis 10 cm mächtigen akkordanten Quarztrümmern durchzogen. Im Phyllit finden sich neben und in Pyritidioblasten bis 1 mm große Putzen von Wolframit meist pseudomorph nach Scheelit und in den Quarztrümmern zelliger Wolframit, neben Wolframocker und Wolframit pseudomorph nach Scheelit. Es handelt sich hier eventuell um synmetamorphe Lateralsekretion.

## II. Zusammensetzung der Wolframite

LEUTWEIN und OELSNER wiesen 1944<sup>22a</sup> an Hand vieler Analysen erzgebirgischer Wolframite nach, daß eine ausgeprägte Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Paragenese, also in erster Hinsicht der Bildungstemperatur besteht (Abb. 1, 2). Wolframite aus Pegmatiten haben einen H/F-Quotient von 1,5 bis 1,0, also 60 bis 50 Mol-%  $MnWO_4$ . Von da reicht bis zu tieftemperierten Bildungen ein praktisch ununterbrochener Bereich belegter Zusammensetzungen, der bei den am tiefsten temperierten Wolframiten die kleinsten  $MnWO_4$ -Gehalte aufweist. Mn-reichere Wolframite als 60 Mol-%  $MnWO_4$  waren stets teilweise zersetzt. Dies gilt zunächst für die erzgebirgische Magmenprovinz.

Von KHASIN gibt es einen qualitativen Hinweis<sup>15</sup>, daß in russischen Lagerstätten die Mn-reicheren Wolframite bei höheren Temperaturen gebildet sind und von REDINHA<sup>24</sup> einen entsprechenden Hinweis für portugiesische Wolframite mit der Feststellung, daß die Mn-reicheren zugleich reicher an Spurenelementen sind.

Aus dem Buche von LI und WANG<sup>18</sup> ergibt sich etwas eingehenderes über die große W-Provinz von Kiangsi. Grube Shangping: 71 Mol-%  $MnWO_4$  im Wolframit. Gänge vorwiegend aus Orthoklas, daneben Quarz, Zinnwaldit, Wolframit, Spuren von Topas, Zinnstein, Flußspat und Sulfide. Das Nebengestein (Phyllit) ist intensiv turmalinisiert mit Neubildung von Zinnwaldit. Grube Tachishan: 50 Mol-%  $MnWO_4$  im Wolframit. Gänge mit Quarz, Wolframit, Zinnwaldit, etwas Scheelit, Turmalin, Flußspat, Kupferkies, untergeordnet weißer Feldspat, Zinnstein, Molybdänglanz, Wismutglanz, Zinkblende, Serizit. Nebengestein stark turmalinisiert. Grube Pankushan: 40 Mol-%  $MnWO_4$  im Wolframit. Gänge mit Quarz, Wolframit, Wismutglanz, etwas Zinnstein, Pyrit, Chlorit, Scheelit sowie Spuren anderer Sulfide. Nebengestein „enthält“ Turmalin und Zinnwaldit. Grube Kweimeishan: 33 Mol-%  $MnWO_4$  im Wolframit. Gänge mit Quarz und Wolframit, untergeordnet Muskovit, Zinnstein sowie verschiedene Sulfide. Nebengestein schwach turmalinisiert.

Die Analysen wurden von Aufbereitungsprodukten ermittelt. Aus diesem Grunde ist ein etwas zu hoher FeO-Wert wahrscheinlich. Auch dann liegen diese Werte noch durchwegs höher als die von Wolframiten entsprechender Paragenese aus dem Erzgebirge.



In der am besten über größere Teufen aufgeschlossenen gangförmigen Lagerstätte des Erzgebirges, Grube Neue Hoffnung bei Pechtelsgrün im Kirchberger Granit, ist von BOLDUAN<sup>3</sup> mit vielen Analysen die Zusammensetzung des Wolframites in Abhängigkeit des räumlichen Baues der Lagerstätte untersucht worden. Er konnte zeigen, daß mit zunehmender Teufe gleichzeitig mit dem Zunehmen hydrothermalen Mineralien der Mn-Gehalt des Wolframites abnimmt und daß sich parallele Zonen gleicher Mn-Gehalte zeichnen lassen. Bei benachbarten Proben können jedoch Schwankungen von  $H/F = 0,07$  entsprechend 6,5 Mol-%  $MnWO_4$  bis  $H/F = 0,20$  entsprechend 20 Mol-%  $MnWO_4$  maximal auftreten. Zur Untersuchung der Frage der Konstanz der Zusammensetzung innerhalb einer Lagerstätte ist Pechtelsgrün weniger geeignet, da die Lagerstätte eine Gangtrümerzone aus 15 bis 20 Einzeltrümmern darstellt, die keinesfalls gleichzeitig aufgerissen und gefüllt sein können. In diesem Falle hätte aus dem Gangzug mit gut parallelen Einzeltrümmern eine Breccienzone entstehen müssen. Da die Gangart auch beim kontinuierlichen Übergang in die hydrothermale Paragenese nur Quarz ist, kann ein gegenseitiges Durchsetzen der Trümer nicht mehr nachgewiesen werden. Damit ist die notwendige Untersuchung über Altersbeziehungen von Trümmern mit Wolframit verschiedenen Mn-Gehaltes kaum durchführbar.

### C. Bestimmung der Zusammensetzung von Wolframiten

#### I. Methodik der röntgenographischen Ermittlung der Zusammensetzung

Die röntgenographische Analyse der Wolframite läßt sich mit genügender Genauigkeit nicht durch Berechnung der Gitterkonstanten durchführen. Bei  $\lambda_i = 0,01$  mm als Meßfehler berechnen sich für  $FeWO_4$  und (110), (111), (020) folgende Fehler der Gitterkonstanten (mittlerer Fehler der einzelnen Messung)

$$a_0 = \pm 0,015 \text{ \AA}; \quad b_0 = \pm 0,004 \text{ \AA}; \quad c_0 = \pm 0,040 \text{ \AA}.$$

Die Differenzen gleicher Gitterkonstanten von Hübnerit und Ferberit betragen

$$\Delta a_0 = 0,14 \text{ \AA}; \quad \Delta b_0 = 0,07 \text{ \AA}; \quad \Delta c_{00} = 0,04 \text{ \AA}.$$

Mit weit größerer Genauigkeit kann die Gehaltsbestimmung durchgeführt werden durch Auftragen der Verschiebung einer Linie gegen die Zusammensetzung. Als Eichsubstanz wird  $SnO_2^{25c}$  benutzt. Einmessung von  $\theta_{\text{Wolfr. } \frac{(111) + (\bar{1}11)}{2}}$  (gemeinsame Linie außer bei Mn-

reichen Gliedern),  $\theta_{SnO_2(110)}$ , und  $\theta_{SnO_2(101)}$  in Debye-Scherrer-Kamera mit  $2r = 57,4$  mm. Mittelung der Meßwerte beider Filmseiten und Umrechnen auf die wahre Differenz  $\Delta = \theta_{SnO_2(101)} - \theta_{SnO_2(110)} = 21,4915 - 16,8082 = 4,6833^\circ$  für  $Fe_{K\alpha(1+2)}$ . Die maximale Linienverschiebung ist  $\Delta\theta_{MnWO_4} - \Delta\theta_{FeWO_4} = 0,2^\circ$ . So ergab z. B. der Meßwert von

$$\Delta\theta = \theta_{SnO_2(101)} - \theta_{\text{Wolfr. } \frac{(111) + (\bar{1}11)}{2}}$$

für  $MnWO_4$  dargestellt aus  $MnCl_2$   $\Delta\theta = 2,486$  und für  $MnWO_4$  aus  $MnSO_4$   $\Delta\theta = 2,478$ .

Aus Mischungen von 10 zu 10 Mol-%, die bei  $1000^\circ C$  als Pillen, also im Temperaturbereich ohne Mischungslücke, getempert wurden, wird die Eichkurve für die Gehaltsbestimmung von Debye-Scherrer-Aufnahmen gewonnen. Ableitung samt Fehlerberechnung s. D IV 1.

$$\Delta\theta = 2,237 + 0,0260x, \quad x = 0, 1, \dots, 10.$$

$x = 0$  entspricht  $FeWO_4$ . Für den mittleren Fehler des Ergebnisses der Ausgleichsgeraden ergibt sich in Mol-% (je zwei Aufnahmen pro Mischung)

$$m_x = \pm 1,36$$

und für den mittleren Fehler der einzelnen Gehaltsbestimmung mit dieser Eichkurve in Mol-%

$$m'_x = \pm 5,71.$$

Die Änderungen der  $\Delta\theta$ , die durch die relativ geringen Mengen von Nb, Ta, Ti und Sc in Wolframiten entstehen, bleiben innerhalb der obigen Fehlerspanne.

Die Übereinstimmung der chemischen Analyse mit der röntgenographischen Gehaltsbestimmung ist z.T. schlecht. Die zur Analyse in <sup>25a</sup> vorgerichteten Proben standen jedoch nicht zur röntgenographischen Untersuchung zur Verfügung, lediglich Proben vom gleichen Handstück.

	Nr.	Analyse <sup>25a</sup>	Röntgenogr. Best.
Luxer Gang . . . . .	8	46% FeWO <sub>4</sub>	44% FeWO <sub>4</sub>
Gelnauer Gang. . . . .	27	77,5	73
Pechtelsgrün. . . . .	43	76	91,5

## II. Die Zusammensetzung von paragenetisch bekannten Wolframiten

Röntgenographisch wurde die Zusammensetzung folgender Wolframite ermittelt:

Nr.	$A \theta$	Mol-% FeWO <sub>4</sub>	Ort	Paragenese
1	2,479	6,5	Silverton	drusige Quarzgänge, hydrothermal
2	2,477	7,7	Schlaggenwald	Klüfte m. radialstrahl. Wolframit
3	2,453	16,5	Zinnwald	Pegmatitgänge im Granit, idiomorpher Wolframit
4	2,430	25,0	Zinnwald	desgl.
5	2,395	39,0	Brandberg W	Pegmatit
6	2,391	40,0	Brandberg W	desgl.
7	2,387	42,0	Aberfoyle tin mine, Tasm.	Gänge mit Zinnstein, Wolfr., Sulfiden
8	2,382	44,0	Luxer Gang b. Graupen	Pegmatitgang in Gneis
9	2,377	46,0	Brandberg W	desgl. wie 5
10	2,375	46,5	Sadisdorf	Vergreister Stockscheider des Innengranites (Quarzglocke)
11	2,366	50,0	Mawchi/Burma	gangförmiger Pegmatit
12	2,349	56,5	Sadisdorf	Quarztrum im Innen,,greisen“
13	2,347	57,0	Sadisdorf	Quarztrum, Pinge
14	2,341	59,5	Montbelleux	Quarzgänge m. Pyknit, Nakrit, Serizit, Molybdänglanz, Arsenkies, Pyrit
15	2,338	60,5	Sadisdorf	Wolfr. reiche Schliere im Innen,,greisen“
16	2,338	60,5	Sadisdorf	Quarzglocke
17	2,336	61,5	Baggetorp	Pegmatit
18	2,331	63,5	Trebartha mine, Cornw.	Warrens lode, Quarzgänge m. Arsenkies und Pyrit
19	2,329	64,0	Straßberg	Wolfr. neben Quarz u. Flußspat
20	2,328	64,5	Sadisdorf	Quarztrum im Innen,,greisen“
21	2,324	66,0	Zinnwald	Pegmatit, idiomorpher Wolfr.
22	2,320	67,5	South Crofty mine, Cornw.	Pegmatitgang im Granit
23	2,320	67,5	Wernerberge Ostgrönland	Kluft im Alkaligranit m. Quarz und Topas
24	2,311	71,0	Trebartha m. Cornw.	klastischer Wolfr. i. Quarzgang mit Arsenkies und Pyrit
25	2,308	72,5	South Crofty	Gang m. Arsenkies u. Kupferkies
26	2,307	73,0	Schlaggenwald Huberstock	Vergreister Stockscheider (Quarzglocke)
27	2,307	73,0	Schlaggenwald Gelnauer Gang	Gang m. Quarz, Zinnstein u. versch. Sulfiden
28	2,291	79,0	Altenberg	Mo-Glanzgang an der Untergrenze des Greisenstockes
29	2,287	80,5	Altenberg	Quarztrum im Greisen
30	2,287	80,5	Brusius Felder SW-Afrika	Pegmatit, Wolfr.rinde um klastische Stücke Scheelit
31	2,286	81,0	Frühbuss	Gangzug 6, Quarz-Topas-Greisen

Nr.	$\Delta \theta$	Mol.-% $\text{FeWO}_4$	Ort	Paragenese
32	2,284	82,0	Proberschau	Burckhardter Trümer, 1848 am Kreuz m. Oberneuhassachsen Mgg. Gang m. Arsenkies, Gilbertit, Flußspat
33	2,282	82,5	Pillmannsgrün	Quarzgänge i. äuß. Kontakthof
34	2,280	83,0	Neudorf/Harz	Wolfr. klastisch in Quarz u. Pyrit
35	2,276	85,0	Tirpersdorf	St. Gertrud, Bohr. 4, 1939, 130,4 m Teufe, Quarzgang
36	2,271	87,0	Gottesberg	Erzfall 6/7, 1939, Quarz-Serizit-Greisen
37	2,268	88,0	Gottesberg	desgl.
38	2,268	88,0	Oberrothau	Gang 18, Quarztrümer m. Salbandgreisen
39	2,266	89,0	Nederland/Col.	Quarzgänge i. kaolin. Granit
40	2,263	90,0	Poberschau	wie 32
41	2,262	90,0	Martin Römer	Gänge i. Kontakthof m. Quarz
42	2,260	91,0	Mpororo, Uganda	akkord. Quarzgänge in Graphitphyllit mit Sulfiden
43	2,259	91,5	Pechtelsgrün	150 m S. Quarzgänge m. Sulfiden, etwas Orthoklas u. Salbandgreisen
44	2,258	92,0	Rothau, Gerhardschacht	Quarztrümer mit Salbandgreisen
45	2,256	92,5	Akenobe/Japan	Gang 4, gebändertes Erz m. Quarz, Zinnstein, Flußspat, Kupferkies
46	2,243	97,5	Montanus bei Schneeberg	Gänge i. äuß. Kontakthof m. Quarz, ged. Wismut
47	2,238	99,5	Ivigtut	Wolfr. neben braunem Eisenspat, Thomsenolith, langprism. Quarz

Für die Probe Nr. 23 danke ich Herrn Prof. BEARTH, Basel und für Nr. 11 Herrn P. G. EMBREY, London.

Aus dieser Zusammenstellung kann zunächst entnommen werden, daß sich zwar die Daten von Wolframiten aus gleicher Paragenese zusammen gruppieren, daß sich aber die einzelnen Gruppen überschneiden. Recht scharf erscheint hier die Grenze der hydrothermalen gegen die pneumatolytischen Wolframite bei etwa 90 Mol.-%  $\text{FeWO}_4$ . Dagegen durchdringen sich die Daten für pneumatolytische und pegmatitische Wolframite sehr. Die Obergrenze des  $\text{FeWO}_4$ -Gehaltes für pegmatitische Wolframite liegt bei 67 Mol.-%.

Allgemein ergibt sich mit abnehmendem  $\text{FeWO}_4$ -Gehalt ein Steigen der Bildungstemperatur, bis bei Werten  $< 15\%$   $\text{FeWO}_4$  wieder hydrothermale und sogar kaltthermale Wolframite vorkommen, wie schon bisher qualitativ bekannt.

Beim Vergleich mit den Werten von OELSNER<sup>22a</sup> (Abb. 1) ergibt sich:

Mol.-% $\text{FeWO}_4$	Hier ermittelt	Nach OELSNER
Hydrothermale Wolframite . . . . .	100 bis 89	100 bis 90
Pneumatolytische Wolframite . . . . .	89 bis 46	90 bis 40
Pegmatitische Wolframite . . . . .	67 bis 16	50 bis 38

wenn die Quarzgänge mit Magnetkies von OELSNER zum hydrothermalen Bereich gerechnet werden. Weiter ist zu bemerken, daß OELSNER das analytische Ergebnis von pegmatitischen Wolframiten mit weniger als 38 Mol.-%  $\text{FeWO}_4$  anzweifelt, da solche Wolframite regelmäßig zersetzt seien und deshalb ein zu geringer FeO-Wert vorgetäuscht werde. Wie sich röntgenographisch und aus Anschliffen ergibt, sind die Proben 2 und 3 zwar stark scheelitisiert, aber der im Scheelit noch vorhandene relikte Wolframit hat ungestörtes Gitter. Die abweichende

Zusammensetzung der unteren Temperaturgrenze der Pegmatite und das Übergreifen der Werte des pegmatitischen und pneumatolytischen Bereiches könnte z. B. auf echter Überschneidung der Zustandsbedingungen beider Bereiche beruhen.

Bis herab zu 39%  $\text{FeWO}_4$  folgen die Werte dicht aufeinander, nur zwischen 39 und 25% klafft noch eine größere Lücke belegter Zusammensetzungen.

## D. Phasenanalytische Untersuchungen

### I. Kurze kristallchemische Übersicht der Wolframitgruppe

Der Strukturtyp der Wolframitgruppe entsteht unter den vielen möglichen Typen der  $\text{ABO}_4$ -Verbindungen durch Kombination von mittelgroßen mit etwas

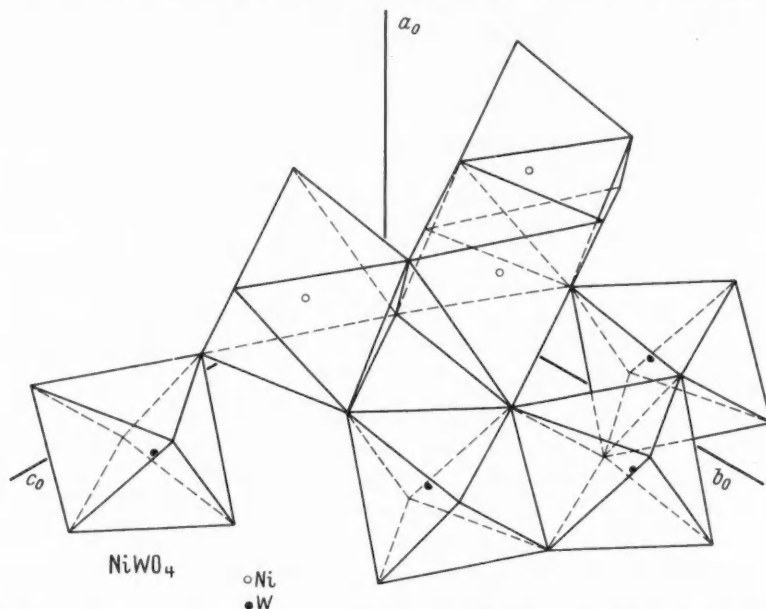


Abb. 3. Raumbild der  $\text{MeO}_6$ -Koordinationspolyeder von  $\text{NiWO}_4$ . Alle Raumbilder der folgenden Abbildungen sind in gleichem Maßstab dargestellt und so gezeichnet, daß die Kanten der Elementarzellen mit ähnlicher Größe parallel sind

kleineren Kationen. Mit Wolframitgitter sind bis jetzt folgende Substanzen bekannt in Reihenfolge der Ionenradien  $\text{MnWO}_4$ ,  $\text{FeWO}_4$ ,  $\text{CoWO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{MgWO}_4$ . Die entsprechenden Molybdate wären rein geometrisch nach der Ähnlichkeit der Ionenradien von  $\text{W}^{6+}$  und  $\text{Mo}^{6+}$  analog zu erwarten.

Die Wolframitstruktur<sup>13</sup> (Abb. 3) wird aufgebaut aus  $\text{FeO}_6$ - und  $\text{WO}_6$ -Oktaedern. Die Anordnung der O um die Kationen entspricht nicht ganz einem regelmäßigen Oktaeder. Parallel zur  $b$ - $c$ -Ebene bilden die Koordinationspolyeder abwechselnde  $\text{FeO}_6$ - und  $\text{WO}_6$ -Schichten. Innerhalb jeder Schicht sind die Oktaeder wechselweise über zwei verschiedene Kanten verknüpft, so daß gewinkelte Ketten entstehen, die die Struktur in Richtung parallel  $c$  in der  $b$ - $c$ -Ebene durchziehen. Die einzelnen Ketten der verschiedenen Schichten sind miteinander verknüpft, indem sich die Oktaeder an den Ecken berühren. Die Gesamtanordnung der O entspricht einer gestörten hexagonal dichtesten Packung.

Wie schon erwähnt, finden sich im Wolframit Gehalte von Nb und Ta bis über 1 Gew.-% der Oxyde, Ti analog bis 0,08%, Sc bis 0,4% sowie kleinere Gehalte von Mo, Ge, Sn, As, Bi, V, In, Cu, Ag, Zn, Ca, La, Y und seltene Erden. Nach

den bisherigen Befunden müssen diese Elemente größtenteils im Wolframitgitter eingebaut sein. Es muß also Substanzen geben, die bei den Bildungsbedingungen des Wolframites mit diesem Mischkristalle bilden oder anomale Mischsysteme vom Typ  $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ <sup>21</sup> oder aber die „Spurenelemente“ sind in Fehlstellen eingelagert. Der Fall der anomalen Mischsysteme kann bei den untersuchten Systemen ausgeschlossen werden, wie später dargestellt wird.

Im folgenden soll untersucht werden, welche Substanzen für die Bildung von Mischkristallen in Frage kommen. Diese werden soweit möglich, synthetisch dargestellt, um ihre Phasenbeziehungen zu Wolframit untersuchen zu können.

## II. Mögliche Mischungskomponenten der Nebengehalte

### 1. Isotype Komponenten

Daß innerhalb der isotypen Serie der Wolframite weitgehende Mischbarkeiten bestehen, ist von vornherein zu erwarten. Im Mineral Wolframit finden sich Gehalte von 0 bis wenige sowie 15 bis 100%  $\text{FeWO}_4$ , ferner sind noch kleinere Gehalte an  $\text{Zn}$ <sup>19b, 25b</sup> bekannt, die zwanglos als  $\text{ZnWO}_4$  erklärt werden können.  $\text{ZnWO}_4$  ist neuerdings<sup>1</sup> auch als Mineral mit Zumischung von  $\text{FeWO}_4$  gefunden worden. Daß keine größeren Gehalte von Kationen vorkommen, die mit Wolframit isotype Wolframate bilden, also von  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mg}$ , ist auffällig und soll später noch erörtert werden.

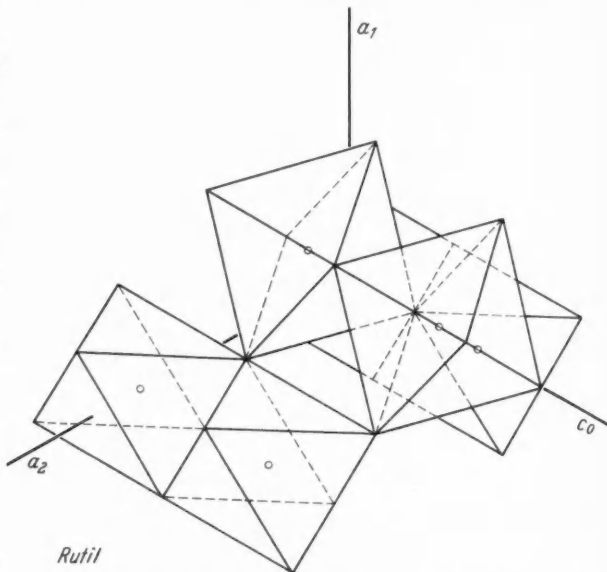


Abb. 4. Raumbild der  $\text{MeO}_6$ -Koordinationspolyeder von Rutil

### 2. Heterotype Komponenten

Für die weiteren Elemente, so vor allem  $\text{Sc}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Sn}$ , seltene Erden, waren nach den bisherigen Kenntnissen keine isotypen Gitter zu erwarten. Unter der Annahme, daß die ähnlichsten Gitter mit noch den besten Mischbarkeiten gefunden werden, wenn die Anordnung der O einer hexagonal dichtesten Packung entspricht und die Koordination der Kationen oktaedrisch ist, können jedoch eine Reihe von Gittern als Mischkristallkomponenten in Frage kommen.

a) **Rutilgitter.** Die O-Anordnung (Abb. 4) entspricht sehr gut einer hexagonal dichtesten Packung. Die Kationen sind oktaedrisch von O umgeben, wobei die  $\text{MeO}_6$  parallel  $c$  zu geraden Ketten über jeweils gleiche Kanten verknüpft sind. Die Oktaeder benachbarter Ketten berühren sich an den Ecken.

Bei der Mischbarkeit von Komponenten im Rutilgitter mit solchen im Wolframitgitter treten statistisch zwei  $\text{MeO}_6$ -Oktaeder des Rutilgitters für je ein

$\text{MeO}_6$ - und ein  $\text{WO}_6$ -Oktaeder des Wolframgitters ein unter leichter Deformation zum etwas unregelmäßigeren Oktaeder des Wolframgitters.

Im Rutilgitter kristallisieren als Monorutile von den hier interessierenden Elementen Ti, Sn, Nb. Für Ti und Sn kommt somit das Rutilgitter als Mischkristallkomponente in Frage. Nb ist in  $\text{NbO}_2$  vierwertig. In der Natur findet es sich stets fünfwertig. Außerdem ändern sich gegenüber den natürlich vorkommenden Rutilgittern die Bindungsverhältnisse.  $\text{NbO}_2$  sieht schwarz aus. Die in den sichtbaren Bereich gerückte Absorptionsgrenze läßt auf weniger feste Bindung schließen.

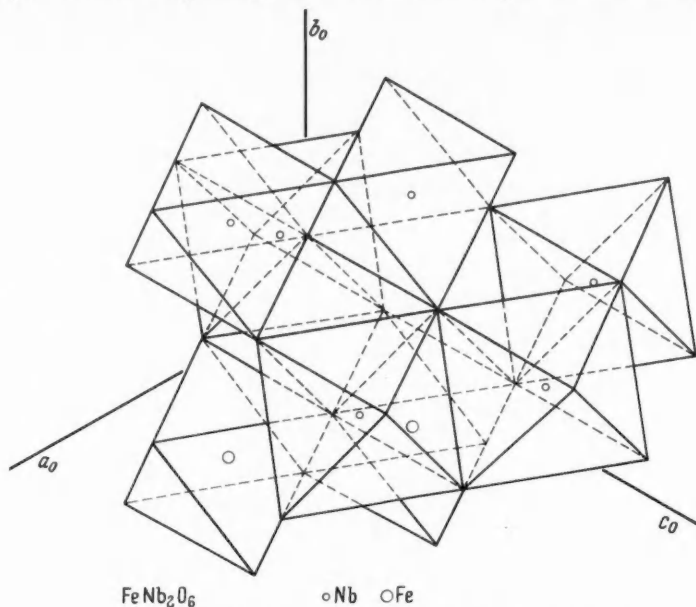


Abb. 5. Raumbild der Koordinationspolyeder von  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$

Ein Mischkristall ist dann gegenüber den Ausgangskomponenten stabil, wenn sein Potential kleiner ist als das der mechanischen Mischung der Komponenten im gleichen Verhältnis. Da das Entropieglied in Festkörpern relativ klein ist, entspricht eine Änderung des Potentials einer etwa vergleichbar großen Änderung der Enthalpie. Wenn mit Einbau von Komponenten ein Energiegewinn, also eine Erhöhung der Gitterenergie erzielt werden kann, wird der Mischkristall stabiler sein als die gleiche Mischung der Ausgangskomponenten. Dies ist jedoch wahrscheinlicher, wenn eine oder mehrere Komponenten mit geringer Bindungsfestigkeit und großem  $G$  und  $H$  zusammentreten als solche kleinem  $G$  und  $H$ . Geeignete Beispiele finden sich in der Asymmetrie der Entmischungskurven oder bei heterotyp mischbaren Systemen z. B. in den Systemen  $\text{SnO}_2$ – $\text{FeWO}_4$  und  $\text{NbO}_2$ – $\text{FeWO}_4$ . Während  $\text{SnO}_2$  mit größerer Gitterenergie als  $\text{NbO}_2$  nur sehr wenig mit  $\text{FeWO}_4$  mischbar ist, ist  $\text{NbO}_2$  bei  $1000^\circ$  unbeschränkt mit  $\text{FeWO}_4$  mischbar.

In den Dirutilen<sup>4</sup> beteiligen sich statistisch zwei Kationen am Aufbau des Gitters. Es sind u. a. dargestellt worden die hier interessierenden  $\text{FeTaO}_4$ ,  $\text{FeNbO}_4$ , die als natürliche Mischkristallkomponenten somit in Frage kommen.

Von den Trirutilen ist  $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$  als Mineral Tapiolith bekannt. Nach der geringen Verbreitung gegenüber Columbit mit der gleichen Formel zu urteilen, ist sein Gitter offenbar energetisch etwas ungünstiger als das von Columbit.

**b) Columbitgitter.** Das Columbitgitter<sup>29,30</sup> (Abb. 5), mit der Formel  $\text{AB}_2\text{O}_6$  ähnelt dem Wolframgitter sehr. Die  $\text{AO}_6$ - und  $\text{BO}_6$ -Oktaeder bilden je bei Verknüpfung über abwechselnde



sind zwei Kanten in der  $a$ - $c$ -Ebene parallel  $a$  gewinkelte Ketten. Die Ketten benachbarter Schichten sind über Ecken verbunden. Die Oktaeder sind regelmäßiger und die O-Anordnung entspricht besser einer hexagonal dichtesten Packung als im Wolframit. Parallel  $b$  folgen sich in der Zelle: Schichten von Fe, Nb, Nb, Fe, Nb, Nb, Fe.  $A$  kann z.B. sein Fe, Mn daneben Sn und U,  $B$  kann sein Nb, Ta neben W und Ti.

Es können statistisch gemäß der Formelerweiterung  $3 \times \text{FeWO}_4 = \text{Fe}_3\text{W}_3\text{O}_{12}$ ,  $2 \times \text{FeNb}_2\text{O}_6 = \text{Fe}_2\text{Nb}_4\text{O}_{12}$  für 3  $\text{FeO}_6$  und 3  $\text{WO}_6$  2  $\text{FeO}_6$  und 4  $\text{NbO}_6$  oder effektiv für 1  $\text{FeO}_6 + 3 \text{WO}_6$  4  $\text{NbO}_6$ -Oktaeder unter leichter Deformation eintreten.

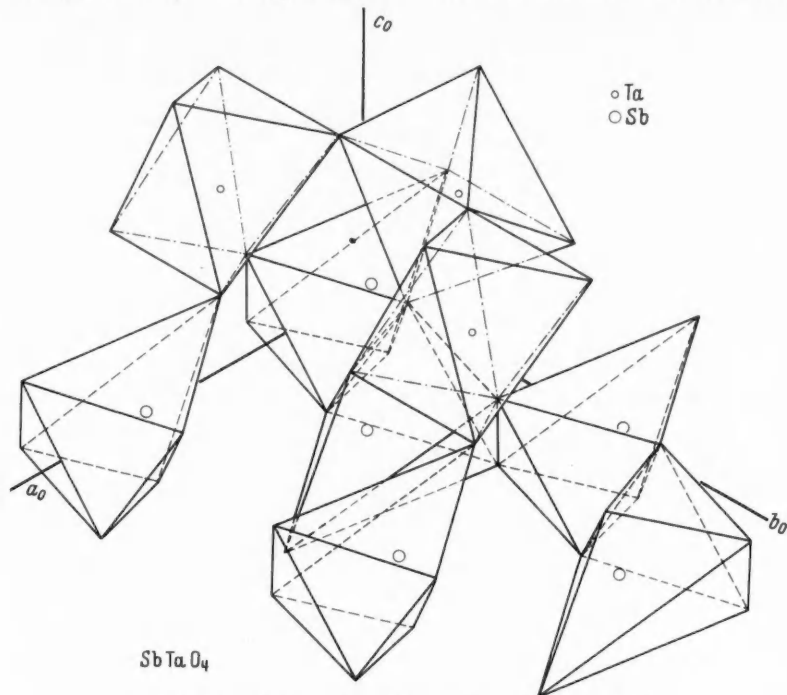


Abb. 6. Raumbild der Koordinationspolyeder von  $\text{SbTaO}_4$ .

**c) Sc-Verbindungen.** Die Sc-Verbindungen sind bisher nur ungenügend bekannt. V.M. GOLDSCHMIDT<sup>11</sup> vermutete, daß in Wolframit durch gekoppelten Ersatz  $\text{Sc}^{3+}$  für  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Nb}^{5+}$  für  $\text{W}^{6+}$  infolge Ähnlichkeit der betreffenden Ionenradien eintreten könnten.  $\text{ScNbO}_4$  sollte ein Gitter ähnlich dem Stibiotantalit haben.

In diesem<sup>6</sup> (Abb. 6) ist die hexagonal dichteste Packung der O nur sehr verzerrt vorhanden, wobei die  $\text{TaO}_6$ -Oktaeder regelmäßiger sind als die von  $\text{SbO}_6$ . Die  $\text{SbO}_6$  sind über gleiche Kanten verbunden und bilden parallel  $b$  in der  $a$ - $b$ -Ebene gewinkelte Ketten. Die  $\text{TaO}_6$  bilden ebenfalls parallel  $b$  in der  $a$ - $c$ -Ebene gewinkelte Ketten, sind aber nur über Ecken verbunden. Die verschiedenen Ketten sind untereinander über Ecken und Kanten der Koordinationspolyeder verbunden.

**d) Verbindungen der seltenen Erden.** Der Einbau von seltenen Erden ist weit unsicherer zu diskutieren. Infolge größerer Ionenradien hat Y gegen O KZ 6 und 8, La KZ 8 und 12. Jedoch bildet im  $\text{KSbO}_3$  K mit einem größeren Ionenradius als La noch ein Ilmenitgitter (Abb. 7). Es sollte also möglich sein, seltene Erden in stark deformierbaren Strukturen noch mit KZ 6 unterzubringen. Auf diese Weise wäre unter Bildung von Kationenzwischengitterstellen wohl eine geringe Mischbarkeit von  $\text{YScO}_3$  und  $\text{LaScO}_3$  mit Wolframit denkbar.

Im Ilmenitgitter (Abb. 7) bilden Kationen gleicher Art gewinkelte  $\text{MeO}_6$ -Oktaeder parallel  $b$  in der  $a$ - $c$ -Ebene der orthohexagonalen Aufstellung des + Rhomboeders, deren einzelne Oktaeder über abwechselnd zwei Kanten verbunden sind. Die Ketten verschiedener Kationen sind über Ecken verknüpft. Parallel  $c$  sind jeweils zwei Oktaeder verschiedener Kationen über eine gemeinsame Fläche verbunden.

Die entsprechenden Strukturen, die hier weiter zu diskutieren wären, sind sämtlich noch nicht untersucht. RAMDOHR<sup>23b</sup> vermutet, daß Euxenit vom Formel-

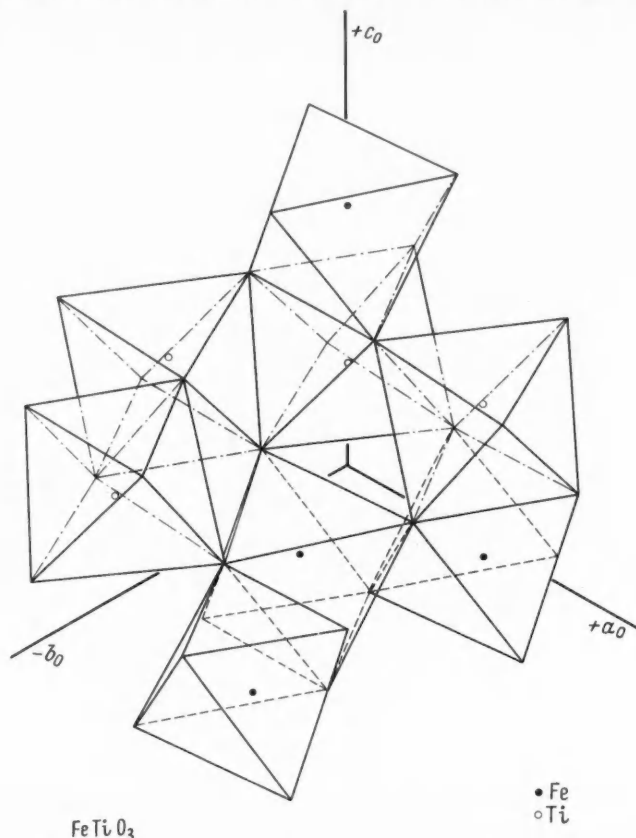


Abb. 7. Raumbild der Koordinationspolyeder von  $\text{FeTiO}_3$  in orthohexagonaler  $C$ -Aufstellung

typ  $\text{AB}_2\text{O}_6$  mit  $A = \text{Ca, Ce, Y, Th, U}$ ;  $B = \text{Nb, Ta, Ti, Fe}^{3+}$  ein Gitter besitzt, daß dem von Columbit verwandt ist. Ebenso sollen die Mineralien der Blomstrandreihe mit der Summenformel  $\text{AB}_2\text{O}_6$  ein Niobitgitter haben mit  $A = \text{Ca, Ce, Mn}^{2+}, \text{Y, La, Th, U}$ .

Es gibt eine Reihe von Verbindungen des Scheelitgitters mit Y und La. Hier haben Y und La jedoch KZ 8 und W KZ 4. Während die Unterbringung von Elementen mit KZ 4 im Wolframitgitter zwar mit Fehlstellenbildung aber doch ohne Deformation des O-Gerüsts möglich ist, indem die einzubauenden Elemente die tetraedrischen Lücken besetzen, ist die Unterbringung der großen Kationen nur mit starker Deformation neben Fehlstellenbildung möglich. Das Unterbringen von Y und seltenen Erden im Wolframitgitter dürfte auf diese Weise energetisch noch ungünstiger sein als durch Zumischung von Columbit-verwandten oder Ilmenitgitter.

Tabelle der vermutlichen Mischkristallkomponenten des Wolframites

Gemeinsame Aufstellung in Abb. 3 bis 7	A	B	C	Durchschnittlicher Abstand der O-Schichten parallel C
FeWO <sub>4</sub> . . . . .	c = 4,98	b = 5,73	a = 4,78	2,39
MnWO <sub>4</sub> . . . . .	c = 4,97	b = 5,76	a = 4,84	2,42
TiO <sub>2</sub> . . . . .	a <sub>2</sub> = 4,58	c = 2,95	a <sub>1</sub> = 4,58	2,29
FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . .	a = 5,08	c = 5,73	b = 14,24	2,38
SbTaO <sub>4</sub> . . . . .	a = 4,91	b = 5,54	c = 11,78	2,94
FeTiO <sub>3</sub> (orthohex.) .	b = 10,17	a = 5,86	c = 14,01	2,32

Ein dem Stibiotantalit verwandtes Gitter sollen die Mineralien der Fergusonitgruppe mit der Summenformel ABO<sub>4</sub> mit A = Y, u. a. seltenen Erden und B = Nb, Ta, Ti haben. Mit Scheelitgitter (Landolt-Börnstein, 6. Aufl. I/4) sind bekannt: LaNa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, LaLi(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CeK(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CeNa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Auch im La<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub><sup>27</sup> ist Mo tetraedrisch von O umgeben.

e) Sonstige Spurengehalte. GeO<sub>2</sub> und VO<sub>2</sub> kristallisieren im Rutilgitter. Ihr spurenhafter Einbau im Wolframitgitter ist somit möglich. Die Beimischung von V als (VO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> ist unwahrscheinlich, da V<sup>5+</sup> bedeutend kleiner ist als W<sup>6+</sup> und nur mit geringerer als KZ 6 aufzutreten vermag.

### III. Darstellung der Ausgangssubstanzen

Die in der Literatur angegebenen Darstellungsverfahren mancher Mischkristallkomponenten eignen sich nicht zur Reindarstellung. Es mußten infolgedessen oft neue Wege gesucht werden.

#### 1. Wolframate

Bei GEUTHER und FORSBERG (nach GMELIN, 8. Aufl.) finden sich Angaben zur Darstellung der Wolframate nach



im Gewichtsverhältnis Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>:FeCl<sub>2</sub>:NaCl = 1:2:2. Es ist nicht ersichtlich, ob es sich dabei um entwässerte Salze handelt.

a) MnWO<sub>4</sub>. Da Mn<sup>2+</sup>-Salze stabiler gegen Luftzutritt sind als Fe<sup>2+</sup>-Salze, läßt sich die Entwässerung von MnCl<sub>2</sub> · 4 aq wie von MnSO<sub>4</sub> · 4 aq in einem Arbeitsgang mit der Schmelze beim Anheizen des Ofens durchführen, vielleicht auch deswegen, weil MnCl<sub>2</sub> und NaCl wie im System MnCl<sub>2</sub>—KCl eine Additionsverbindung bilden. 1 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2 aq + 2 MnSO<sub>4</sub> · 4 aq + 2 NaCl in Gew.-Teilen werden im bedeckten Porzellantiegel im Simon-Müller-Ofen in 1 Std bis auf 1000° C aufgeheizt und dann abgekühlt. Dabei entstehen mit MnCl<sub>2</sub> kleine filzige Kristalle und mit MnSO<sub>4</sub> nach c gestreckte langprismatische Kristalle, die z.T. bis 0,75 cm lang werden. Farbe der Kristalle in dünnen Nadeln goldgelb durchsichtig. MnWO<sub>4</sub> zeigt nach mehrstündigem Glühen bei 1000° unter Luftzutritt keine Spur von Oxydation. Lediglich die Farbe wird etwas dunkler.

b) FeWO<sub>4</sub>. Bei Gegenwart von Luft liefert das Verfahren von GEUTHER und FORSBERG im bedeckten Porzellantiegel sowohl mit FeCl<sub>2</sub> · 7 aq als auch mit FeSO<sub>4</sub> · 7 aq stets große Anteile von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und innige Verwachsungen von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit FeWO<sub>4</sub> und war deshalb nicht brauchbar. Auch die Durchführung mit entwässerten Salzen brachte im bedeckten Tiegel keine Verbesserung. Bei Einleiten von N<sub>2</sub> oder von CO<sub>2</sub> in einen mit Lochdeckel bedeckten Tiegel entstand ebenfalls viel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nur bei Einleiten von HCl-Gas konnte die Entwässerung von FeCl<sub>2</sub> · 4 aq und die Schmelze in einem Arbeitsgang durchgeführt werden (im Gew.-Verhältnis wie oben). Die nach c gestreckten Kristalle werden bis einige Millimeter groß, daneben entstehen graphische Verwachsungen mit NaCl. Bei tieferer Temperatur wurde durch

Einleiten von HCl in einen Kolben aus Supremaxglas im Simon-Müller-Ofen in einer Schmelze im Mischkristallminimum von NaCl und KCl gearbeitet, wobei die Kristalle unter 1 mm Größe blieben.

e) **Weitere Wolframate.**  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{MgWO}_4$  und  $\text{ZnWO}_4$  lassen sich aus den wasserhaltigen Sulfaten in einem Arbeitsgang mit der Schmelze herstellen im bedeckten Porzellantiegel beim Erhitzen bis auf  $1000^\circ\text{C}$ . Beim Verwenden der Sulfate werden die Kristalle auch hier größer als mit Chloriden.

### 2. Niobate vom Typ $\text{AB}_2\text{O}_6$

Die Darstellung der Niobate nach Gmelin (8. Aufl., Bd. 59, S. 1138) aus Halogeniden (entwässert?) +  $\text{KCl} + \text{Nb}_2\text{O}_5$  bei „heller“ Rotglut war nicht brauchbar, da die Reaktion nur durch Zutritt von  $\text{O}_2$  durch die Schmelzoberfläche stattfinden kann und im Falle  $\text{MnCl}_2$  Mn-Oxyde lieferte.

Es war nur der Weg über die Alkaliniboate und hier nur über  $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$  möglich bei folgender Arbeitsweise:

1. Auf kleiner Flamme im Pt-Tiegel wird  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  im Überschuß  $\text{KHSO}_4$  gelöst.
2. In zweistündigem Erhitzen auf  $1100$  bis  $1200^\circ\text{C}$  wird das überschüssige  $\text{KHSO}_4$  über Pyrosulfat in  $\text{K}_2\text{SO}_4$  übergeführt und stört dann die weiteren Reaktionen nicht.
3. Darstellung von entwässertem  $\text{MnSO}_4$  durch langsames Erhitzen im bedeckten Porzellantiegel mit KCl im Gew.-Verhältnis 1:1 bis  $900^\circ$ .
4. Zusammenschmelzen der beiden unter 2 und 3 erhaltenen Schmelzkuchen im bedeckten Pt-Tiegel durch Erhitzen bis auf  $1000$  bis  $1200^\circ$ .

Da dieses Verfahren zu umständlich war und es außerdem fraglich erschien, ob es auf  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  angewandt werden konnte, wurde  $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$  hergestellt aus stöchiometrischen Mengen  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  durch Glühen in einer Pt-Schale im Simon-Müller-Ofen bei  $1000^\circ$  und wiederholtem Mischen in der Kugelmühle bis zur völligen Gewichtskonstanz.

Zur Darstellung von  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  werden 1  $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$  mit 3  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{aq}$  und 3 KCl in Gew.-Teilen in HCl-Atmosphäre unter Luftabschluß auf  $1000^\circ$  erhitzt.  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  entsteht als feinkristalline Masse mit geringem Anteil bis 0,5 mm großer Kristalle, wobei die kleinen Kristalle rötlich ähnlich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und die größeren schwarz gefärbt sind. Es zeigt im Anschliff ähnliches Reflexionsvermögen wie Wolframit, bei + Nicols starke Anisotropieeffekte und reichlich rote Innenreflexe. U.d.M. ist zu erkennen, daß die tafeligen Kristalle zerfallen sind in ein feinkörniges Aggregat unregelmäßig orientierter Körner. Es ist damit notwendig zu prüfen, ob  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  zwischen  $1000^\circ$  und den Temperaturen der geologischen Bildung eine Umwandlung im festen Zustand durchmacht, da eine solche Umwandlung am Naturvorkommen noch nicht gefunden wurde.

Die Darstellung von  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  erfolgt analog jedoch ohne HCl-Atmosphäre. Die Kristalle sind gelbbraun gefärbt und sehr klein.

Die Reindarstellung aller opaken Substanzen wurde zusätzlich im Anschliff kontrolliert (wirksamere Reinheitskontrolle als die röntgenographische).

### 3. Niobate vom Typ $\text{ABO}_4$

a) **Scandiumniobat.**  $\text{ScNbO}_4$  läßt sich herstellen aus  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sowohl durch Reaktion im festen Zustand durch Tempern in Pillen in 24 Std bei  $1000^\circ$  als auch in NaCl-Schmelze in etwa 5 Std bei  $1000^\circ$ . Die schwach gelbliche Substanz hat Wolframitgitter. Es ist dies damit das erste bekannte Wolframitgitter ohne W. Offenbar ist das Wolframitgitter mit der regelmäßigeren Koordination in erster Sphäre energetisch günstiger als das  $\text{SbTaO}_4$ -Gitter mit seinen stark verzerrten Oktaedern. Mit Guinieraufnahmen berechnen sich aus (111), (200), (020) und (002) folgende Gitterkonstanten. Die Berechnung der Fortpflanzung des mittleren Fehlers der einzelnen Messung von  $m = \pm 0,01\text{ mm}$  ergibt den mittleren Fehler der einzelnen Bestimmung der Gitterkonstanten. Die effektive Genauigkeit reicht jedoch aus systematischen Gründen nur bis zur dritten Dezimalen (s. D IV 1).

$$a = 4,8083 \pm 0,0008$$

$$b = 5,6681 \pm 0,0013$$

$$c = 5,1016 \pm 0,0009$$

$$\beta = 88,674^\circ \pm 0,04$$

<i>hkl</i> . . . . .	010	100	011	110	111	$\bar{1}11$	020	002	021	002
<i>d</i> -Werte gem. .	5,77	4,84	3,791	3,667	3,002	2,950	2,828	2,550	2,482	2,404
<i>d</i> -Werte ber. .	5,668	4,807	3,791	3,666	—	2,951	—	—	2,477	—
<i>I</i> . . . . .	<i>ss</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>m</i>	<i>st</i>	<i>st</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>m</i>	<i>s</i>

Die schlechte Übereinstimmung bei (010) entsteht durch die schlechte Einmeßbarkeit der sehr schwachen Linie. Bei  $d = 2,854$  tritt noch eine schwache nicht indizierbare Linie auf, die möglicherweise auf einer Verunreinigung beruht. Für sämtliche Sc-Proben stand insgesamt nur 1 g  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  zur Verfügung.

**b) Eisen(III)- und Mangan(III)-Niobat.**  $\text{MnNbO}_4$  und  $\text{FeNbO}_4$  lassen sich bequem in NaCl-Schmelze im gut bedeckten Pt-Tiegel in etwa 4 Std bei  $900^\circ\text{C}$  aus  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  darstellen in sehr kleinen olivgrünen bzw. rotbraunen Kristallen. Das von K. BRANDT<sup>4</sup> bei  $1200^\circ$  hergestellte  $\text{FeNbO}_4$  hat Rutilgitter. Hier wurde für beide Wolframitgitter gefunden. Es erscheint damit möglich, analog noch weitere Verbindungen mit Wolframitgitter zu finden.

Die Gitterkonstanten und *d*-Werte für  $\text{MnNbO}_4$  sind:

$$a = 4,8155 \pm 0,0009$$

$$b = 5,7612 \pm 0,0013$$

$$c = 5,0843 \pm 0,0010$$

$$\beta = 90,971^\circ \pm 0,039$$

<i>hkl</i> . . . . .	011	110	111	020	002	021	200
<i>d</i> -Werte gem. .	3,901	3,698	2,988	2,881	2,542	2,506	2,407
<i>d</i> -Werte ber. .	3,812	3,703	—	—	—	2,508	—
<i>I</i> . . . . .	<i>ss</i>	<i>m</i>	<i>st</i>	<i>s</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>s</i>

Infolge der sehr schwachen Linie (011) ist die Übereinstimmung nicht genügend. Bei  $d = 2,757$  tritt eine schwache nicht indizierbare Linie auf, die möglicherweise auf einer Verunreinigung beruht.

Die Gitterkonstanten und *d*-Werte für  $\text{FeNbO}_4$  sind:

$$a = 4,6541 \pm 0,0008$$

$$b = 5,6181 \pm 0,0012$$

$$c = 4,9995 \pm 0,0010$$

$$\beta = 90,117^\circ \pm 0,037$$

<i>hkl</i> . . . . .	011	110	111	020	002	021	200
<i>d</i> -Werte gem. .	3,731	3,584	2,911	2,808	2,500	2,449	2,327
<i>d</i> -Werte ber. .	3,734	3,584	—	—	—	2,449	—
<i>I</i> . . . . .	<i>ss</i>	<i>m</i>	<i>st</i>	<i>s</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>s</i>

Nach diesen neugefundenen Wolframitgittern sind weitere wahrscheinlich, von denen dargestellt wurden  $\text{NiNbO}_4$  als hellgrüne und  $\text{CoWO}_4$  als blaßblaue Substanz. Bei der Darstellung aus  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in NaCl-Schmelze

bei 1000° C in 4 Std im bedeckten Pt-Tiegel wird  $\text{NiNbO}_4$  rein erhalten, während neben  $\text{CoNbO}_4$  etwas schwarzes Co-Oxyd ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ?) und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zurückbleiben. Die stark ausgeprägten Ionenfarben dieser Niobate (Fe rotbraun, Mn olivgrün, Ni hellgrün, Co blaßblau) lassen auf weitgehende Ionenbindung schließen.

#### 4. $\text{NbO}_2$

Die Darstellung von  $\text{NbO}_2$  gelingt leicht aus  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  quantitativ durch Überleiten von  $\text{H}_2$  über  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bei 1000 bis 1100° C in 2 Std.

#### 5. Molybdate

Zur Darstellung der Molybdate wurden  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$  im Molverhältnis 1:2:2 bei 1000° im Simon-Müller-Ofen mit  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  im bedeckten Porzellantiegel geschmolzen. Die Diagramme sind keine von Wolframitgittern. Mit  $\text{NiCl}_2$  entstanden zwei verschiedene Verbindungen (gelbe und grüne Kristalle). Mit  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$  entstanden kristalline Substanzen, die beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  sich langsam zersetzen (Mo-Reaktion im klaren Filtrat). Das Fe-Molybdat ist in HCl-Atmosphäre aus den wasserhaltigen Ausgangssubstanzen nicht rein zu erhalten (schwarze Nadeln neben  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u. a.).

Da nach diesen vorläufigen Ergebnissen kaum ein isomorpher Ersatz von W durch Mo im Wolframit möglich erscheint, wurden die Molybdate nicht weiter verfolgt. Mit der Zersetzung durch  $\text{H}_2\text{O}$  wird verständlich, daß diese Molybdate in der Natur bei höheren Temperaturen und Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  nicht stabil sind und bisher als Mineralien auch nicht beobachtet wurden.

### IV. Phasenanalytische Methodik

Die Gleichgewichte fest-flüssig wurden ermittelt durch Aufnahme der Abkühlungskurven mit der Apparatur von HARTMANN und BRAUN<sup>12</sup> mit einer Ablesegenauigkeit bis zu 0,5° C. Da die Wolframate praktisch mit allen Tiegelmaterialien reagieren, konnten nur Pt-Tiegel und ungeschützt eingeführte Thermoelemente verwandt werden. Aufnahme der Abkühlungskurven je zweimal, wobei die Einsätze der Kristallisation nicht mehr als um 1 bis 2° schwankten. Eichung der Apparatur durch Aufnahme von Haltepunkten reiner Salze. Bei Systemen mit oxydationsempfindlichen Substanzen wie  $\text{FeWO}_4$  und  $\text{NiWO}_4$  (oxydiert erst über 1000°) wurde die thermische Analyse in  $\text{N}_2$  ( $\text{O}_2$  durch Überleiten über Cu bei 800° entfernt) durchgeführt. Substanzmengen je Probe 10 bis 15 g.

Die Mischkristalle wurden bei tieferen Temperaturen dargestellt, indem die Ausgangskomponenten in Salzschnmelzen getempert wurden<sup>25a</sup>. Der Temperaturbereich von 1000 bis 800° konnte in NaCl, von 800 bis 658° in NaCl+KCl im Molverhältnis 1:1, bis 546° in NaCl-LiCl mit 73 Mol-% LiCl, bis 358° in KCl-LiCl mit 58 Mol-% LiCl und bis 267° in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -LiCl im Molverhältnis 1:1 verfolgt werden. Die Temperatur der Simon-Müller-Öfen wurde mit einem Heraeus-Energierегler auf etwa 3 bis 15° konstant gehalten.

Da die Potentialkurve im Zweistoffsystem bei unbeschränkter Mischbarkeit stets konvex zur x-Achse ist, sollte im Gleichgewicht der Mischkristall mit der vorgegebenen Ausgangskonzentration entstehen, da alle anderen nach der Hebelbeziehung denkbaren mehrphasigen Gemische größeres Potential besitzen.



Bei beschränkter Mischbarkeit gibt die gemeinsame Tangente an die Potentialkurve die Zusammensetzung beider koexistierender Mischkristalle an. Im Dreistoffsystem mit binärem Mischkristall  $AB$  ist für jede Zustandsbedingung die Tangentialebene an die Potentialfläche zu bilden. Zwei Punkte dieser Fläche sind aber durch die Randbedingungen im System  $AB$  gegeben. Das heißt allgemein, daß durch Zusatz weiterer Komponenten die Lage der Entmischungskurven nicht geändert werden kann, soweit diese nicht in die Mischkristalle eintreten können.

Wenn sich aus Lösungen aus den Ausgangskomponenten  $A$  und  $B$  Mischkristalle bilden, sind dies irreversible Reaktionen.  $A$  und  $B$  sind löslicher als die Mischkristalle. Ob diese hier in gleichgewichtsnahen Bedingungen mit dem wiederholbaren Schritt und Flächenkeimen wachsen, ist daher von vornherein nicht sicher. Ähnliche Bedingungen herrschen bei der Reaktion in festem Zustand bei der Bildung von Mischkristallen aus den Komponenten auch. Da die Präparate z.T. aus ausgezeichnet idiomorphen Kristallen mit spiegelnden Flächen bestehen, kann angenommen werden, daß die Löslichkeitsunterschiede und damit die Entfernung vom Gleichgewicht nicht allzu groß waren.

Vor dem wachstumsfähigen Kristall muß erst ein Keim gebildet werden, dessen Potential größer ist als das des Mischkristalles gleicher Zusammensetzung. Aus der Übertragung der Thomsonschen Gleichung für das Potential von Phasen kleiner Dimensionen  $r$  auf Mischphasen

$$G_r - G_\infty = \frac{2\sigma}{r} V; \quad \bar{G}_r - \bar{G}_\infty = \frac{2\sigma}{r} \bar{V}$$

$$(j_1\mu_1 + j_2\mu_2)_r - (j_1\mu_1 + j_2\mu_2)_\infty = \frac{2\sigma}{r} \bar{V}$$

folgt mit  $A \cdot \mu_{1r} = \mu_{1\infty}$ ;  $B \cdot \mu_{2r} = \mu_{2\infty}$

$$\mu_{1r}(j_{1r} - j_{1\infty} \cdot A) + \mu_{2r}(j_{2r} - j_{2\infty} \cdot B) = \frac{2\sigma}{r} \bar{V}$$

daß allgemein  $j_{1r} \neq j_{1\infty}$  und  $j_{2r} \neq j_{2\infty}$  ist. Beim Wachstum muß der Keim daher durch innere Diffusion oder Zonarbau seine Zusammensetzung ändern. Falls dies aus irgendwelchen (z.B. kinetischen) Gründen nicht möglich ist, werden Mischkristalle oder Grenzmischkristalle mit falscher oder instabiler Zusammensetzung entstehen können.

Die Mischkristalle und Grenzmischkristalle werden dargestellt aus den beiden Ausgangskomponenten. Es sollte aber ebenso möglich sein, das Gleichgewicht von der anderen Seite zu erreichen und aus einem instabilen Mischkristall die beiden stabilen Grenzmischkristalle zu erhalten. Wenn die nach der Hebelbeziehung sich ergebende Summe der Keimbildungsarbeiten der beiden Grenzmischkristalle größer ist als die Differenz aus dem Potential des instabilen Mischkristalles innerhalb der Mischungslücke und dem nach der Hebelbeziehung sich ergebenden Mittel der Potentiale der beiden Grenzmischkristalle, kann nicht erwartet werden, daß das Entmischungsgleichgewicht vom instabilen Mischkristall her erreichbar ist. Da sich erfahrungsgemäß aus den Ausgangskomponenten alle stabilen Mischkristalle herstellen lassen, müssen Keimbildungsarbeit + Potential der Mischkristalle jeweils kleiner sein als die nach der Hebelbeziehung gemittelten Potentiale der Ausgangskomponenten. Der feingepulverte Mischkristall aus 70 Mol-%  $\text{NiWO}_4$  und 30 Mol-%  $\text{FeWO}_4$  ergab z.B. bei  $390^\circ \text{C}$  in 15 Tagen kleine

Kristalle mit 74 Mol-%  $\text{NiWO}_4$ . Da bei  $390^\circ$  der Mischkristall mit 70%  $\text{NiWO}_4$  in die Mischungslücke fällt, läßt sich das Gleichgewicht also hier nicht vom meta- oder instabilen Mischkristall aus erreichen. Es ließe sich so eine Methode zur Ermittlung von Keimbildungsarbeiten aufbauen.

Bei  $400^\circ$  entstanden in  $\text{LiCl-KCl}$ -Schmelze aus den röntgenographisch-fein gepulverten Ausgangssubstanzen  $\text{FeWO}_4$  und  $\text{MnWO}_4$  bis 1 mm große Kristalle z.T. in wenigen Tagen, in  $\text{NH}_4\text{Cl-LiCl}$ -Schmelze entstanden bis 0,5 mm große Kristalle in etwa 6 bis 14 Tagen. Bei Zugabe von etwas  $\text{KCl}$  und  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  konnte der Reaktionsumsatz gering beschleunigt werden. Die Temperversuche wurden in evakuierten Quarzbomben vorgenommen um Oxydationen und Abdampfungen zu vermeiden, da bei  $1000^\circ$  einige der Komponenten wie  $\text{FeWO}_4$  schon merklich sublimieren können, von der Oxydation von  $\text{LiCl}$  abgesehen.

Es zeigte sich, daß in Salzschnmelzen mit zunehmender Temperatur Reaktionen mit Quarzglas eintreten (el. Dissoziation der Salzschnmelzen). Auf die Einstellung von Grenzmischkristallen hat dies jedoch erst dann einen Einfluß, wenn infolge stärkerer Reaktion einer Komponente die Bruttozusammensetzung aus der Mischungslücke heraus verschoben wird.

Die Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch mit einer Guinierkamera nach DE WOLFF ermittelt, indem die Linien der Untersuchungssubstanzen, die zwischen  $\text{SnO}_{2(110)}$  und  $\text{SnO}_{2(101)}$  oder  $\text{SnO}_{2(101)}$  und  $\text{SnO}_{2(200)}$  liegen sowie diese eingemessen wurden und mit den bekannten  $\vartheta$  der Eichsubstanz auf wahre  $\vartheta$  bei  $\text{Fe}_{K\alpha(1+2)}$  umgerechnet wurden. Die Differenz  $\Delta\vartheta = \vartheta_{\text{SnO}_2} - \vartheta_{\text{Probe}}$  diente zur Kennzeichnung des betreffenden Mischungsgliedes. Die notwendigen Eichkurven der Systeme wurden ermittelt, indem Mischungen von 10 zu 10 Mol-% bei etwa 12000 At zu Pillen gepreßt wurden und diese in evakuierten Quarzbomben 1 bis 4 Tage bei  $1000^\circ$  getempert wurden. Die Kristallgröße war dann von röntgenographischer Feinheit der Ausgangskomponenten auf z.T. über 0,1 mm angewachsen und diese waren restlos umgesetzt. Die verwandten  $\vartheta$  liegen im linearen Bereich der Eichkurve der Kamera. Ausmessen der Linienmitten wie in CI und <sup>25c</sup> beschrieben.

Das betreffende  $\vartheta$  sollte sich dabei möglichst linear mit  $x$  ändern. Zur Einmessung erwiesen sich die Interferenzen (111), (111), (200) sowie  $\frac{(111) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1})}{2}$  am geeignetsten mit  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$  als Eichsubstanz. Die zugehörigen Winkel liegen bei  $\text{Fe}_{K\alpha}$  im Bereich von  $19$  bis  $24^\circ$ . Für den Modellfall einer kubischen Substanz und  $\vartheta_{(200)}$  berechnen sich bei Additivität der Volumina ( $x_1$ ) bzw. der Gitterkonstanten ( $x_2$ ) folgende Ausdrücke für die Abhängigkeit des Molenbruches  $x$  vom Beugungswinkel  $\vartheta$ :

$$x_1 = \frac{\lambda^3}{\sin^3 \vartheta \cdot (a_2^3 - a_1^3)} - \frac{a_1^3}{a_2^3 - a_1^3}$$

$$x_2 = \frac{\lambda}{\sin \vartheta (a_2 - a_1)} - \frac{a_1}{a_2 - a_1}.$$

Im Regelfalle gehen die  $\Delta\vartheta$  für  $x=0$  bis  $x=1$  nicht über  $0,5^\circ$  hinaus. Für diese Bereiche und die Größe der oben angegebenen  $\vartheta$  ist die Veränderung der  $\vartheta$  mit  $x$  für beide Ausdrücke noch genügend linear. Das heißt, unter diesen Bedingungen kann keine Entscheidung über ideales (additive Volumina) oder reales Verhalten (z. B. Vegardsche Regel) der Mischungen getroffen werden. Eine solche Unter-

suchung sollte außerdem nur bei den Temperaturen der Bildung der Mischkristalle durchgeführt werden und nicht im abgeschreckten und z.T. instabilen Zustand.

In der letzten Zeit ist von NEUHAUS<sup>21</sup>, ausgehend von der epitaktischen Einlagerung von  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  in NaF diskutiert worden, ob nicht viele als echte Mischkristalle aufgefaßte Systeme zu diesen anomalen Mischkristallen oder partiell isomorphen Systemen gehörten. Falls zwischen zwei Komponenten echte Mischbarkeit möglich ist, wäre die Ausbildung eines partiell isomorphen Mischsystems instabil, da es schon der allgemeinsten Gleichgewichtsbedingung  $dS=0$  nicht genügt. Die dabei auftretenden energetischen Effekte sind praktisch nur Oberflächeneffekte und gegenüber den Effekten bei echter Mischbarkeit zu vernachlässigen. Die Form der Liquiduskurve, die mit der thermischen Analyse ermittelt wird und die Wechselwirkungsenergie  $\Phi_{A/B}$  gegenüber  $\Phi_{A/A}$  und  $\Phi_{B/B}$  roh abzuschätzen gestattet, müßte dann die eines einfach eutektischen Systems sein.

### 1. Genauigkeitsbetrachtungen

Die Berechnung der Fehler mit der Eichmethode wird am Beispiel von  $\text{TiO}_2$  (von SCHUCHARDT, München, bei  $900^\circ$  4 Std geglüht) gezeigt. Der Meßvorgang erfolgt wie in <sup>25c</sup> beschrieben u.d.M. mit  $\text{CuK}\alpha$  aus Guinieraufnahmen. Die Meßgrößen  $l$  werden mit  $f$  [Gl. (3)] auf  $\theta$  für  $\text{FeK}\alpha(1+2)$ ,  $\lambda = 2,9373 \text{ \AA}$  umgerechnet.

$$\Delta\theta_{\text{SnO}_2 \text{ gem.}} = l_{\text{SnO}_2(101)} - l_{\text{SnO}_2(110)}, \quad (1)$$

$$\Delta\theta_{\text{TiO}_2 \text{ gem.}} = l_{\text{TiO}_2(110)} - l_{\text{SnO}_2(110)}, \quad (2)$$

$$f = \frac{\Delta\theta_{\text{SnO}_2 \text{ ber.}}}{\Delta\theta_{\text{SnO}_2 \text{ gem.}}}, \quad (3)$$

$$\Delta\theta_{\text{TiO}_2(110) \text{ korr.}} = \Delta\theta_{\text{TiO}_2(110) \text{ gem.}} \cdot f = 0,54145 \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} \theta_{\text{TiO}_2(110) \text{ korr.}} &= \Delta\theta_{\text{TiO}_2(110) \text{ korr.}} + \theta_{\text{SnO}_2(110) \text{ ber.}} = 17,3497 \\ \theta_{\text{TiO}_2(101) \text{ korr.}} &= \Delta\theta_{\text{TiO}_2(101) \text{ korr.}} + \theta_{\text{SnO}_2(101) \text{ ber.}} = 22,9178, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$\alpha_0 \text{ TiO}_2 = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta_{\text{TiO}_2(110) \text{ korr.}}} = F_{(\theta)} = 4,5937 \text{ \AA}. \quad (6)$$

Die zugehörige Fehlerberechnung (mittlerer Fehler der einzelnen Messung) ist, wobei  $\Delta s$  der mittlere Fehler der einzelnen Messung der Millimeterabstände der Skala ist:

$$\Delta\theta_i = \pm 0,01 \text{ mm}; \quad \Delta s = \pm 0,0018 \text{ mm}$$

$$\Delta l_i = \sqrt{(\Delta\theta_i)^2 + (\Delta s)^2} = \pm 0,0102$$

$$m \Delta\theta_{\text{TiO}_2 \text{ gem.}} = m \Delta\theta_{\text{SnO}_2 \text{ gem.}} = \sqrt{\Delta l_{\text{SnO}_2(101)}^2 + \Delta l_{\text{TiO}_2(110)}^2} = 0,0144. \quad (7)$$

Der Faktor  $f$  in (3) wird bei Benutzung einer Guinierkamera  $f = 0,31996$ , wobei  $\Delta\theta_{\text{SnO}_2 \text{ ber.}}$  für  $\text{FeK}\alpha(1+2)$  und  $\Delta\theta_{\text{SnO}_2 \text{ gem.}}$  für  $\text{CuK}\alpha(1+2)$  gilt. Bei Benutzung einer Debye-Scherrer-Kamera mit  $2r = 57,4 \text{ mm}$  ist  $f = 1$  mit Messung und Rechnung mit  $\text{FeK}\alpha(1+2)$

$$m f = \frac{\Delta\theta_{\text{SnO}_2 \text{ ber.}}}{\Delta\theta_{\text{SnO}_2 \text{ gem.}}} \cdot m \Delta\theta_{\text{TiO}_2 \text{ gem.}} = \pm 0,0003136, \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} m \Delta\theta_{\text{TiO}_2 \text{ korr.}} &= \sqrt{(f \cdot m \Delta\theta_{\text{TiO}_2 \text{ gem.}})^2 + (m f \cdot \Delta\theta_{\text{TiO}_2(110) \text{ gem.}})^2} \\ &\sim f \cdot m \Delta\theta_{\text{TiO}_2 \text{ gem.}} = 0,0046 \text{ [mm]}, \end{aligned} \right\} \quad (9a)$$

$$m \Delta\theta'_{\text{TiO}_2 \text{ korr.}} = \frac{2\pi}{360} 0,0046 = \pm 0,0000804. \quad (9b)$$

Aus dem Ergebnis der Präzisionsgitterkonstantenbestimmung von  $\text{SnO}_2^{25^\circ\text{C}}$  mit

$$a_0 = 4,73727 \pm 0,00016 \text{ \AA}; \quad c_0 = 3,186383 \pm 0,000028 \text{ \AA}$$

folgt für  $\vartheta_{\text{SnO}_2(110)}$  und  $\vartheta_{\text{SnO}_2(101)}$  mit  $\text{FeK}\alpha(1+2)$

$$\vartheta_{\text{SnO}_2(110) \text{ ber.}} = 16,8082 \pm 0,00055$$

$$\vartheta_{\text{SnO}_2(101) \text{ ber.}} = 21,4915 \pm 0,00026$$

$$m \vartheta_{\text{TiO}_2(110) \text{ korr.}} = \sqrt{(m \Delta \vartheta_{\text{TiO}_2 \text{ korr.}})^2 + (m \vartheta_{\text{SnO}_2(110) \text{ ber.}})^2} = 0,00463 \text{ [mm]} \quad (10a)$$

oder in Bogenmaß

$$m \vartheta'_{\text{TiO}_2(110) \text{ korr.}} = 0,0000866. \quad (10b)$$

Für die Eichmethode in Debye-Scherrer-Kameras mit  $2r = 57,4 \text{ mm}$  ist an Stelle von (9a) mit  $\text{FeK}\alpha(1+2)$

$$m \Delta \vartheta_A \text{ korr.} = m \Delta \vartheta_A \text{ gem.} = \pm 0,0144 \text{ [mm]}. \quad (9c)$$

Für den mittleren Fehler der einzelnen Messung der Gitterkonstante  $a_0$  folgt dann:

$$\left. \begin{aligned} m a_0 \text{ TiO}_2 &= \frac{dF}{d\vartheta} m \vartheta'_{\text{TiO}_2(110) \text{ korr.}} \\ &= \frac{\cos \vartheta_{\text{TiO}_2(110) \text{ korr.}}}{\sqrt{2 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{TiO}_2(110) \text{ korr.}}}} m \vartheta'_{\text{TiO}_2(110) \text{ korr.}} = \pm 0,00127 \text{ \AA}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Für  $c_0$  ist die analoge Rechnung

$$c_0 = \left[ \frac{4 \sin^2 \vartheta_{(101)}}{\lambda^2} - \frac{1}{a_0^2} \right]^{-\frac{1}{2}} = G_{(\vartheta)} = 2,9587, \quad (12)$$

$$m \vartheta_{\text{TiO}_2(101) \text{ korr.}} = \sqrt{(m \Delta \vartheta_{\text{TiO}_2 \text{ korr.}})^2 + (m \vartheta_{\text{SnO}_2(101) \text{ ber.}})^2} = 0,00461 \text{ [mm]} \quad (13a)$$

oder in Bogenmaß

$$m \vartheta'_{\text{TiO}_2(101) \text{ korr.}} = 0,00008041, \quad (13b)$$

$$\left. \begin{aligned} m c_0 \text{ TiO}_2 &= \sqrt{\left( \frac{\partial G}{\partial \vartheta} m \Delta \vartheta'_{\text{TiO}_2(101) \text{ korr.}} \right)^2 + \left( \frac{\partial G}{\partial a_0} m a_0 \text{ TiO}_2 \right)^2} \\ &= \sqrt{\left( \frac{4 \sin \vartheta_{\text{TiO}_2(101)} \cos \vartheta_{\text{TiO}_2(101)} \cdot c_0^3}{\lambda^2} m \vartheta'_{\text{TiO}_2(101) \text{ korr.}} \right)^2 + \left( \frac{c_0^3}{a_0^3} m a_0 \text{ TiO}_2 \right)^2} \\ &= \pm 0,00087. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Da mit  $\text{SnO}_2$  bei manchen Proben Koinzidenzen mit auszumessenden Linien vorkamen, wurden die Gitterkonstanten von  $\text{TiO}_2$  für die Verwendung als Eichsubstanz und ihre Fehlergrenzen aus 13 Guiniereinzeldiagrammen bestimmt. Es ergab sich

$$a_0 = 4,5929 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad c_0 = 2,9583 \text{ \AA}.$$

Die zugehörigen mittleren Fehler der Mittelwerte sind

$$m a_0 = \pm 0,00088$$

$$m c_0 = \pm 0,00030.$$

Für die verwandten Eichlinien berechnet sich:

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_{\text{TiO}_2(110) \text{ korr.}} &= \vartheta_{\text{SnO}_2(110) \text{ ber.}} + \frac{\Sigma \Delta \vartheta_{\text{TiO}_2(110) \text{ korr.}}}{n} = 17,3531 \\ \vartheta_{\text{TiO}_2(101) \text{ korr.}} &= \vartheta_{\text{SnO}_2(101) \text{ ber.}} + \frac{\Sigma \Delta \vartheta_{\text{TiO}_2(101) \text{ korr.}}}{n} = 22,9219, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

$$\left. \begin{aligned} m \vartheta_{\text{TiO}_2(110) \text{ korr.}} &= \sqrt{(m \vartheta_{\text{SnO}_2(110) \text{ ber.}})^2 + \frac{v_i^2}{n(n-1)}} = 0,0034 \text{ [mm]} \\ m \vartheta_{\text{TiO}_2(101) \text{ korr.}} &= \sqrt{(m \vartheta_{\text{SnO}_2(101) \text{ ber.}})^2 + \frac{v_i^2}{n(n-1)}} = 0,0011 \text{ [mm]}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Aus der Gegenüberstellung der Eichkurven des Systems  $\text{FeWO}_4\text{—MnWO}_4$  für Debye-Scherrer- und für Guinieraufnahmen von (CI, DVI)

$$\Delta\theta = \theta_{\text{SnO}_2(101)} - \theta_{\text{Wolfr.}} \frac{(111) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1})}{2}$$

folgt, daß mit beiden Methoden etwas abweichende  $\theta$  erhalten werden. Für  $\text{FeWO}_4$  ergab sich:

Guinierkamera:

Doppelseitiger Film, Extrapolationswert der Ausgleichsgeraden	2,224
Doppelseitiger Film, Mittelwert aus fünf Einzelmessungen	2,229
Einseitiger Film, Mittelwert aus vier Einzelmessungen	2,225

Debye-Scherrer-Kamera:

Extrapolationswert der Ausgleichsgeraden	2,237
Einzelne Meßwerte	2,238 2,249

Diese Differenzen entstehen nicht durch das schiefe Durchstrahlen des Films in der Guinierkamera bei doppelseitigem Film, denn nach Ablösen einer Schichtseite wurde nur eine unwesentliche Verbesserung erhalten. Das Verfahren ist daher nicht geeignet, vor Aufklärung dieses systematischen Fehlers Gitterkonstanten auf die vierte Dezimale zu bestimmen, trotzdem die erreichbare Genauigkeit wie oben gezeigt vorzüglich ist.

Eine Ringeichung von  $\text{FeWO}_4$  mit  $\text{SnO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  ergab, daß der Ersatz von  $\text{SnO}_2$  durch  $\text{TiO}_2$  als Eichsubstanz mit genügender Genauigkeit möglich ist.

1.  $\text{FeWO}_4$  mit  $\text{SnO}_2$  geeicht, Mittelwert aus fünf Guinieraufnahmen  $\theta_{(111)} = 19,2638$ .

2.  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{SnO}_2$  geeicht,  $\text{FeWO}_4$  mit  $\text{TiO}_2$  geeicht, Mittelwert aus sechs Guinieraufnahmen  $\theta_{(111)} = 19,2675$ .

Die Meßergebnisse  $\Delta\theta = \theta_{\text{SnO}_2} - \theta_{\text{Wolfr.}}$  werden durch eine Gerade ausgeglichen, wobei angenommen wird, daß nur Fehler in  $\theta$  auftreten (der Wägefehler ist darin enthalten). Es sind die Konstanten  $a$  und  $b$  der Gleichung  $\Delta\theta = a + bx$ ,  $x = 0, 1, 2 \dots 10$ , zu finden mit den Fehlern

$$v_i = \Delta\theta_i - \Delta\theta = \Delta\theta_{\text{gem.}} - \Delta\theta_{\text{ber.}} \quad (17)$$

Ausgleichen durch die Forderung  $[vv] \rightarrow \text{Min.}$ ! Es müssen die partiellen Ableitungen dieser Summe nach den Unbekannten  $a$  und  $b$  verschwinden

$$\begin{aligned} 2 \sum (a - bx_i - \Delta\theta_i) &= 0 \\ 2 \sum (a - bx_i - \Delta\theta_i) x_i &= 0 \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} na + [x_i]b - [y_i] &= 0 \\ [x_i]a + [x_i^2]b - [x_i y_i] &= 0. \end{aligned} \quad (19)$$

Bei der Gehaltsbestimmung mit der Ausgleichsgeraden interessiert der mittlere Fehler der Geraden, der in jede Gehaltsbestimmung eingeht, also der mittlere Fehler des Ergebnisses von  $x$ , nicht der mittlere Fehler der einzelnen Messung. Der mittlere Fehler des Ergebnisses von  $m \Delta\theta$  mit Faktor für kleine  $n$  ist

$$m \Delta\theta \sqrt{\frac{[vv]}{n(n-2)} \cdot \frac{n}{(n-1)}} \quad (20)$$

Dieser ist mit  $x = \frac{\Delta\theta - a}{b}$  nach  $x$  fortzupflanzen

$$m x = \frac{1}{b} m \Delta\theta. \quad (21)$$

Für Guinieraufnahmen ist nach (9a)  $m \Delta\theta_{P_{\text{korr.}}} = 0,0046$  und für Debye-Scherrer-Aufnahmen nach (9c)  $m \Delta\theta_{P_{\text{korr.}}} = \pm 0,0144$  zu setzen. Bei jeder Gehaltsbestimmung addiert sich der mittlere Fehler der Ausgleichsgeraden pythagoräisch zum Meßfehler in  $\Delta\theta$

$$m x' = \sqrt{\left(\frac{m \Delta\theta_{P_{\text{korr.}}}}{b}\right)^2 + m x^2}$$

$$10 m x' = \text{Mol.} \cdot \%.$$

## V. Ergebnisse der Phasenanalyse

## 1. Die Eichgeraden der Systeme

In Systemen mit beschränkter Mischbarkeit sollten die Meßwerte  $\Delta\theta$  in der Mischungslücke konstant sein und sie sollten sich zu einer Geraden parallel der  $x$ -Achse ausgleichen lassen. Es ist dies nicht der Fall, die Ausgleichsgerade hat stets eine geringe Neigung, die oft größer ist als die Neigung der Ausgleichsgeraden für elf Aufnahmen der gleichen Substanz. Zur Erklärung dieser Neigung kann Epitaxie der in der betreffenden Mischung in geringerer Menge vorhandenen Komponente auf der anderen nicht herangezogen werden. Erstens sind die Kristalle der in geringerer Menge vorhandenen Substanz z.T. größer als die

der anderen Komponente und zweitens sind die Kristalle stets zu groß als daß die bei Epitaxie verzerrten oberflächennahen Kristallbereiche eine Rolle spielen könnten.

Aus der Extrapolation der Ausgleichsgeraden auf  $x=10$  oder  $x=0$  in Systemen mit sehr beschränkter Mischbarkeit folgen geringe Mischungsbereiche, deren Größe jedoch nur geschätzt werden kann, da die Neigung der Eichgeraden für Mischungsbereiche von 0 bis wenige Prozent nicht ermittelbar ist. Daß es sich z.T. um echte geringe Mischungsbereiche handelt, geht aus der

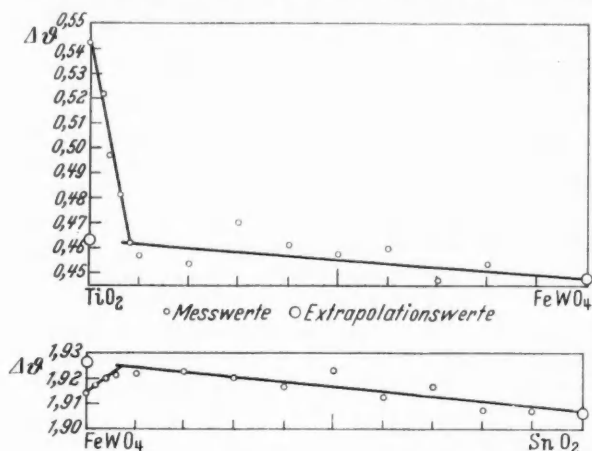


Abb. 8.  $\Delta\theta - x$ -Geraden in beschränkt mischbaren Systemen. a)  $\text{FeWO}_4 - \text{TiO}_2$ .  $\Delta\theta = \theta_{\text{TiO}_2(110)} - \theta_{\text{SnO}_2(110)}$  mit  $\text{SnO}_2$  als Eichsubstanz. b)  $\text{FeWO}_4 - \text{SnO}_2$ .  $\Delta\theta = \theta_{\text{FeWO}_4(111)} - \theta_{\text{TiO}_2(110)}$  mit  $\text{TiO}_2$  als Eichsubstanz

Richtung der Gitterkonstantenänderung durch den Einbau hervor, die nach der Größe der anderen Komponente zu weist. So liefert im System  $\text{FeWO}_4 - \text{TiO}_2$  die Extrapolation, die einer Zumischung von wenigen Prozent  $\text{TiO}_2$  im  $\text{FeWO}_4$  entsprechen kann, bei diesem eine Verkleinerung der Gitterkonstanten. Bei  $\text{TiO}_2$  liegt für  $\text{FeWO}_4$  eine größere Mischbarkeit vor, die außerhalb der Fehlergrenze meßbar ist und eine Vergrößerung von  $a_0$  bewirkt (Abb. 8). Es kommt jedoch auch der andere Fall vor, daß der Extrapolationswert der Ausgleichsgeraden die Gitterkonstanten in entgegengesetzter Richtung verändert als der Einbau der anderen Komponente erwarten ließe.

Aus den Temperversuchen bei  $1000^\circ$  ergibt sich, daß die untersuchten Wolframate vollständig mischbar sind. Im System  $\text{FeWO}_4 - \text{MgWO}_4$  liegen infolge wiederholter Explosionen der evakuierten Quarzbomben nur einige Meßwerte auf der  $\text{FeWO}_4$ -Seite vor. Das System  $\text{FeWO}_4 - \text{MgWO}_4$  ist bei tieferer Temperatur unbeschränkt mischbar. Aus diesem Grunde können für dieses System keine Fehlergrenzen angegeben werden. Die Ausgleichsgerade wird aus den beiden Endwerten berechnet.

Im System  $\text{MnWO}_4 - \text{NiWO}_4$  setzte sich ein kleiner Teil des Ni-Gehaltes zu  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  um. Infolge dieses Ni-Verlustes liegt möglicherweise die Ausgleichsgerade nicht genügend nahe der Verbindung der Daten für die Reinkomponenten.



Bei den bei 1000° unbeschränkt mischbaren Wolframaten ändern sich wie erwartet die  $\Delta\vartheta$  linear mit  $x$ . Durch die wechselnde Zusammensetzung ändern sich dabei zwar die Gitterkonstanten, nicht oder kaum aber die Atomkoordinaten in der Zelle. Bei  $\text{MnNbO}_4$ , das dem  $\text{MnWO}_4$  sehr ähnliche Gitterkonstanten hat, müssen gegenüber diesem die Atomkoordinaten wesentlich anders sein ( $\text{MnWO}_4$   $I_{(111)} = I_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ ,  $\text{MnNbO}_4$   $I_{(111)} \gg I_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ ). Im System  $\text{MnWO}_4 - \text{MnNbO}_4$  hat die Ausgleichskurve ein kleines Maximum bei etwa 10 Mol-%  $\text{MnWO}_4$  und ist von  $x = 1$  (10 Mol-%  $\text{MnWO}_4$ ) bis  $x = 10$  (100 Mol-%  $\text{MnWO}_4$ ) zu einer Geraden ausgleichbar. Im System  $\text{FeWO}_4 - \text{MnNbO}_4$  hat die Ausgleichskurve ein Minimum und ist von  $x = 3$  bis  $x = 10$  eine Gerade (Abb. 9). Im System  $\text{MnWO}_4 - \text{FeNbO}_4$  (Abb. 10) ist ebenfalls die Ausgleichskurve nur stückweise zu Geraden ausgleichbar.

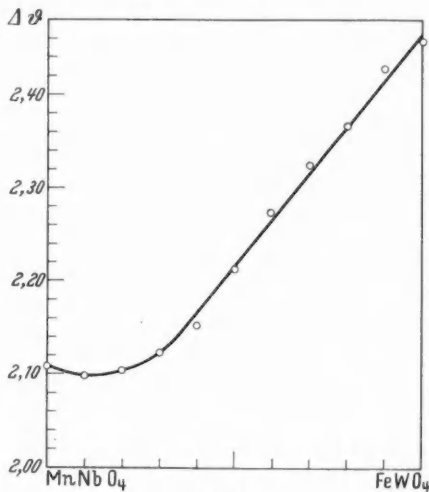


Abb. 9

Abb. 9. Ausgleichskurve  $\Delta\vartheta = \vartheta(\text{Fe, Mn})(\text{W, Nb})\text{O}_4(111) - \vartheta_{\text{SnO}_2(110)}$  im System  $\text{FeWO}_4 - \text{MnNbO}_4$  mit Minimum auf der  $\text{MnNbO}_4$ -Seite. Gerade von  $x = 3$  bis  $x = 10$

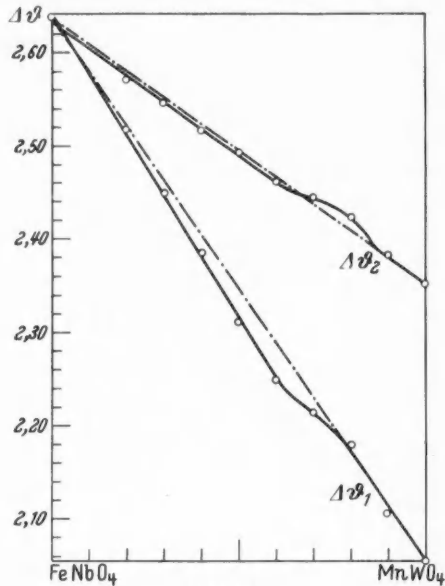


Abb. 10

Abb. 10. Ausgleichskurven im System  $\text{MnWO}_4 - \text{FeNbO}_4$ .  $\Delta\vartheta_1 = \vartheta_{\text{Nb}(111)} - \vartheta_{\text{Sn}(110)}$ ;  $\Delta\vartheta_2 = \vartheta_{\text{Nb}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})} - \vartheta_{\text{Sn}(110)}$ . Beide sind von  $x = 6$  bis  $x = 8,5$  keine Geraden

In der Abb. 8 sind die  $\Delta\vartheta - x$ -Geraden von beschränkt mischbaren Systemen mit bestimmbarer Mischungslücke bei 1000° C dargestellt.

Die Ausgleichsgeraden der bei 1000° unbeschränkt mischbaren Systeme sind:

Vermessene Interferenzen $\Delta\vartheta = f(x)$	$x = 1, 2, \dots, 10$	$m x'$ in Mol-%	$x = 0$ entspricht
1. $\text{FeWO}_4 - \text{MnWO}_4$			
$\Delta\vartheta = \vartheta_{\text{Wolfr.}(111)} - \vartheta_{\text{SnO}_2(110)}$	$y = 2,457 - 0,0395 x$	1,29	$\text{FeWO}_4$
$\Delta\vartheta = \vartheta_{\text{W}(200)} - \vartheta_{\text{Sn}(101)}$	$y = 2,667 - 0,0514 x$	1,40	$\text{FeWO}_4$
$\Delta\vartheta = \vartheta_{\text{Sn}(101)} - \vartheta_{\text{W} \frac{(111) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1})}{2}}$	$y = 2,475 - 0,0251 x$	2,05	$\text{MnWO}_4$
2. $\text{FeWO}_4 - \text{ZnWO}_4$			
$\Delta\vartheta = \vartheta_{\text{W}(200)} - \vartheta_{\text{Sn}(200)}$	$y = 0,273 - 0,0257 x$	2,31	$\text{ZnWO}_4$
$\Delta\vartheta = \vartheta_{\text{Sn}(101)} - \vartheta_{\text{W} \frac{(111) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1})}{2}}$	$y = 2,113 + 0,0115 x$	4,17	$\text{ZnWO}_4$

Vermessene Interferenzen $\Delta\theta = f(x)$	$x = 1, 2, \dots, 10$	$m x'$ in Mol-%	$x = 0$ entspricht
3. $\text{MnWO}_4\text{--ZnWO}_4$ $\Delta\theta = \theta_{\text{W}(200)} - \theta_{\text{Sn}(200)}$ $\Delta\theta = \theta_{\text{Sn}(101)} - \theta_{\text{W}(111)}$	$y = 0,274 - 0,0759 x$ $y = 0,199 - 0,0423 x$	0,81 1,14	$\text{ZnWO}_4$ $\text{ZnWO}_4$
4. $\text{FeWO}_4\text{--NiWO}_4$ $\Delta\theta = \theta_{\text{W}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$ $\Delta\theta = \theta_{\text{W}(203)} - \theta_{\text{Sn}(200)}$	$y = 2,799 - 0,0342 x$ $y = 0,752 - 0,0708 x$	1,39 1,09	$\text{NiWO}_4$ $\text{NiWO}_4$
5. $\text{MnWO}_4\text{--NiWO}_4$ $\Delta\theta = \theta_{\text{W}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$ $\Delta\theta = \theta_{\text{W}(200)} - \theta_{\text{Sn}(200)}$	$y = 2,803 - 0,0758 x$ $y = 0,761 - 0,1254 x$	0,56	$\text{NiWO}_4$ $\text{NiWO}_4$
6. $\text{FeWO}_4\text{--MgWO}_4$ $\Delta\theta = \theta_{\text{W}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$ $\Delta\theta = \theta_{\text{W}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$ $\Delta\theta = \theta_{\text{W}(200)} - \theta_{\text{Sn}(200)}$	$y = 2,516 - 0,0063 x$ $y = 2,671 - 0,0217 x$ $y = 0,269 - 0,0247 x$		$\text{MgWO}_4$ $\text{MgWO}_4$ $\text{MgWO}_4$
7. $\text{MnWO}_4\text{--MgWO}_4$ $\Delta\theta = \theta_{\text{W}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$ $\Delta\theta = \theta_{\text{W}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$	$y = 2,698 - 0,0342 x$ $y = 2,508 - 0,0451 x$	1,50 1,17	$\text{MgWO}_4$ $\text{MgWO}_4$
8. $\text{FeWO}_4\text{--ScNbO}_4$ $\Delta\theta = \theta_{\text{Sc}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$ $\Delta\theta = \theta_{\text{Sc}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$	$y = 2,006 + 0,0433 x$ $y = 2,356 + 0,0101 x$	1,73 4,55	$\text{ScNbO}_4$ $\text{ScNbO}_4$
9. $\text{MnWO}_4\text{--ScNbO}_4$ $\Delta\theta = \theta_{\text{Sc}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$	$y = 2,0061 + 0,00430 x$	11,5	$\text{ScNbO}_4$
10. $\text{FeWO}_4\text{--FeNbO}_3$ $\Delta\theta = \theta_{\text{Nb}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$	$y = 2,640 - 0,0182 x$	2,53	$\text{FeNbO}_4$
11. $\text{FeWO}_4\text{--MnNbO}_4$ nur für $x = 3$ bis $x = 10$ $\Delta\theta = \theta_{\text{Nb}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$	$y = 1,970 + 0,0493 x$	1,19	$\text{MnNbO}_4$
12. $\text{MnWO}_4\text{--MnNbO}_4$ nur für $x = 1$ bis $x = 10$ $\Delta\theta = \theta_{\text{Nb}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$	$y = 2,1200 - 0,00655 x$	7,44	$\text{MnNbO}_4$

Das System  $\text{MnWO}_4\text{--FeNbO}_4$  hat bei  $1000^\circ\text{C}$  noch eine Mischungslücke. Die Eichgeraden wurden bei  $1140^\circ\text{C}$  bestimmt.

Vermessene Interferenzen $\Delta\theta = f(x)$	$x = 1, 2, \dots, 10$	$m x'$ in Mol-%	$x = 0$ entspricht
13. $\text{MnWO}_4\text{--FeNbO}_4$ nur für $x = 0$ bis $x = 6$ $\Delta\theta = \theta_{\text{W}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$ $\Delta\theta = \theta_{\text{W}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$	$y = 2,642 - 0,0651 x$ $y = 2,633 - 0,0289 x$	0,71 1,84	$\text{FeNbO}_4$ $\text{FeNbO}_4$

Ausgleichsgeraden innerhalb der Mischungslücken:

Vermessene Interferenzen $\Delta\theta = f(x)$	$x = 1, 2, \dots, 10$		$x = 0$ entspricht
14. $\text{FeWO}_4\text{--FeNb}_2\text{O}_6$ $\Delta\theta = \theta_{\text{W}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$	$y = 2,4394 + 0,00141 x$		$\text{FeNb}_2\text{O}_6$
15. $\text{MnWO}_4\text{--MnNb}_2\text{O}_6$ $\Delta\theta = \theta_{\text{Nb}(200)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$ $\Delta\theta = \theta_{\text{Sn}(101)} - \theta_{\text{Nb}(131)}$ $\Delta\theta = \theta_{\text{Sn}(101)} - \theta_{\text{W}(111)}$	$y = 0,9099 + 0,00037 x$ $y = 1,8418 - 0,00117 x$ $y = 2,3360 - 0,00120 x$		$\text{MnNb}_2\text{O}_6$ $\text{MnNb}_2\text{O}_6$ $\text{MnNb}_2\text{O}_6$
16. $\text{FeWO}_4\text{--TiO}_2$ $\Delta\theta = \theta_{\text{Ti}(110)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$ $\Delta\theta = \theta_{\text{Sn}(101)} - \theta_{\text{W}(111)}$	$y = 0,4631 - 0,00104 x$ $y = 2,2298 - 0,00042 x$		$\text{TiO}_2$ $\text{TiO}_2$

Vermessene Interferenzen $\Delta\theta = f(x)$	$x = 1, 2, \dots, 10$	$x = 0$ entspricht
17. $\text{MnWO}_4\text{--TiO}_2$		
$\Delta\theta = \theta_{\text{Sn}(101)} - \theta_{\text{W}(\bar{1}11)}$	$y = 2,3257 + 0,00029x$	$\text{TiO}_2$
$\Delta\theta = \theta_{\text{Sn}(101)} - \theta_{\text{W}(111)}$	$y = 2,6118 + 0,00074x$	$\text{TiO}_2$
$\Delta\theta = \theta_{\text{Ti}(110)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$	$y = 0,5387 - 0,00120x$	$\text{TiO}_2$
18. $\text{FeWO}_4\text{--SnO}_2$ mit $\text{TiO}_2$ als Eichsubstanz		
$\Delta\theta = \theta_{\text{W}(111)} - \theta_{\text{Ti}(110)}$	$y = 1,9265 - 0,00188x$	$\text{FeWO}_4$
$\Delta\theta = \theta_{\text{Ti}(110)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$	$y = 0,5473 - 0,00430x$	$\text{FeWO}_4$
19. $\text{MnWO}_4\text{--SnO}_2$ mit $\text{TiO}_2$ als Eichsubstanz		
$\Delta\theta = \theta_{\text{W}(\bar{1}11)} - \theta_{\text{Ti}(110)}$	$y = 1,8130 + 0,00102x$	$\text{MnWO}_4$
$\Delta\theta = \theta_{\text{Ti}(110)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$	$y = 0,5479 - 0,00046x$	$\text{MnWO}_4$

## 2. Die untersuchten Systeme

a) Systeme mit Wolframitgitter. Die Wolframate mit Wolframitgitter sind in den untersuchten binären Systemen bei  $1000^\circ\text{C}$  alle unbeschränkt mischbar. Aus den scharf ausgeprägten Interferenzen folgt, daß die durch Reaktion im festen Zustand erhaltenen Mischkristalle weitgehend fehlerfrei und homogen sind. Das Gleichgewicht wird stets erreicht.

Bei der Verfolgung der Mischkristallbildung zu möglichst tiefen Temperaturen zeigt es sich, daß die Wolframate bis zu erstaunlich tiefen Temperaturen noch unbeschränkt mischbar sind. Es ergab sich aber auch, daß die Mischkristalle mit sinkender Temperatur zunehmend gestört sind. Die bisherige Arbeit war abgestellt auf Untersuchung der Isomorphiebeziehungen in der Wolframitgruppe. Deshalb konnten die gefundenen Gitterstörungen bisher nicht eingehend verfolgt werden.

Da für das Auftreten in der Natur der Temperaturbereich von 0 bis etwa  $700^\circ\text{C}$  am wichtigsten ist, wurde die Bestimmung der Schmelzgleichgewichte nur in drei Fällen durchgeführt ( $\text{FeWO}_4\text{--MnWO}_4$ ,  $\text{FeWO}_4\text{--ZnWO}_4$ ,  $\text{MnWO}_4\text{--ZnWO}_4$ ). Die Schmelzpunkte der Reinsubstanzen sind  $\text{ZnWO}_4$   $1201^\circ$ ,  $\text{FeWO}_4$   $1266^\circ$ ,  $\text{MnWO}_4$   $1301^\circ$ ,  $\text{NiWO}_4$  etwa  $1450^\circ\text{C}$  (konnte mit unseren Öfen nicht erreicht werden, beginnt bei  $1400^\circ$  stark zu sintern nach <sup>13</sup> Schmelzpunkt  $1390^\circ$ ),  $\text{MgWO}_4$  noch einige  $100^\circ$  höher (sintert bei  $1400^\circ$  noch nicht).

Im System  $\text{FeWO}_4\text{--MgWO}_4$  besteht bei  $429^\circ$  noch unbeschränkte Mischbarkeit, aber mit Zunahme der höher schmelzenden Komponente werden die Kristalle zunehmend gestört. Dies äußert sich an der Verbreiterung der Interferenzen sowohl wie am stärker

streuenden Meßergebnis für verschiedene Interferenzen der gleichen Probe. Da die zu einer Aufnahme der Probe entnommenen Kristalle in der Größenordnung um 100 bis 1000 liegen, müssen statistisch je Probe bestimmte Baufehler

Mol.-% $\text{MgWO}_4$ Einwaage	Vermessene Interferenzen	$\text{MgWO}_4$ bei $429^\circ\text{C}$ Mol.-% gem.
10	$(111) + (\bar{1}11)$ 2	12
20	desgl.	25
30	desgl.	25
40	(111) ( $\bar{1}11$ )	46 47
50	(111) ( $\bar{1}11$ )	62 68,5
60	(111) ( $\bar{1}11$ ) (200)	83,5 94 66
70	(111) ( $\bar{1}11$ ) (200)	85 ~105 90
80	(111) ( $\bar{1}11$ ) (200)	91 ~120 ~105
90	(111) ( $\bar{1}11$ ) (200)	93 ~130 ~110

vorherrschen, die besonders augenfällig sind, wenn die Meßwerte außerhalb des möglichen Intervalles der Reinkomponenten fallen. Auch bei 418° und 383° ist der Beginn der Mischungslücke noch nicht erweisbar.

Das System  $\text{MnWO}_4$ — $\text{MgWO}_4$  ist bei 374° C ebenfalls noch unbeschränkt mischbar:

Mol-% $\text{MgWO}_4$										
Einwaage . . . . .		10	20	30	40	50	60	70	80	90
Mol-% gem. . . . .	(111)	9	18	34,5	38	52	54	74	80	95,5
verm. Interfer. . . . .	( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	8	15,5	32,5	40,5	55	66,5	79,5	79,5	99

Auch hier zeigt sich, daß die Meßergebnisse mit zunehmendem Gehalt der höher schmelzenden Komponente stärker streuen.

Im System  $\text{FeWO}_4$ — $\text{NiWO}_4$  ist eine Mischungslücke vorhanden. Zugleich sind bis 384° herab die Kristalle weitgehend baufehlerfrei (Abb. 11):

Mol-% $\text{FeWO}_4$										
Einwaage . . . . .		10	20	30	40	50	60	70	80	90
Mol-% gem. . . . .	447°	2,5	2,5	0,5						
			42	45	44	45	54,5			
	384°	2	4	— 1	4,5					
					55,5	56,5	54	60	70	84,5

Als Beispiel werden nur zwei Meßreihen über die Mischungslücke hinweg mitgeteilt. Die praktische Konstanz der Meßwerte aller Proben innerhalb der Mischungslücke wird als ausreichendes Kriterium der Gleichgewichtseinstellung der beiden Grenzmischkristalle angesehen. An den beiden Meßreihen ist weiter

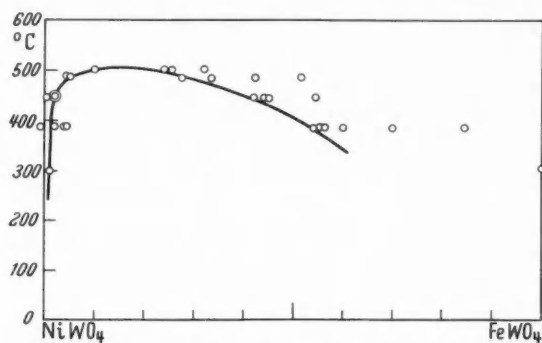


Abb. 11. Die Entmischungskurve im System  $\text{FeWO}_4$ — $\text{NiWO}_4$ . Eingezeichnet sind neben den Grenzmischkristallen noch weitere Meßergebnisse in manchen isothermen Reihen außerhalb der Mischungslücke

zu ersehen, daß außerhalb der Mischungslücke die Meßwerte in Richtung des Grenzmischkristalles abweichen. Die Entmischungskurve ist unsymmetrisch.  $T_{kr.} = 505^\circ \text{C}$  ist mit 15 Mol-%  $\text{FeWO}_4$  nach der höher schmelzenden Komponente hin verschoben. Bei 300° sind in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ — $\text{LiCl}$ -Schmelze keine Mischkristalle mehr zu erhalten, obwohl nach der Extrapolation der Entmischungskurve noch etwa 30%  $\text{NiWO}_4$  in  $\text{FeWO}_4$  löslich sein sollten.

Das System  $\text{MnWO}_4$ — $\text{NiWO}_4$  ist bei 378° noch unbeschränkt mischbar. Hier konnte bei gleichen Proben mit verschiedenen Temperzeiten festgestellt werden, daß mit zunehmender Zeit die Interferenzen der Ausgangskomponenten verschwinden und die Interferenzen der Mischkristalle vorgegebener Konzentration zunehmend stärker und schärfer werden. Daneben erscheinen und verschwinden wieder vereinzelt Interferenzen abweichender Mischkristallkonzentrationen. Die Mischkristallbildung erfolgt also durch Abbau der Reinkompo-

nenten und gleichzeitigen zunächst noch gestörten Aufbau der „richtigen“ Mischkristalle neben einer untergeordneten Menge von Kristallen anderer Zusammensetzung, die mit zunehmender Temperatur wieder abgebaut werden.

In den Schmelzgleichgewichten des Systems  $\text{FeWO}_4\text{—MnWO}_4$  (Abb. 12) ist bei  $1255^\circ$  und 80 Mol-%  $\text{FeWO}_4$  ein leichtes Schmelzpunktsminimum vorhanden. Die daraus zu erwartende Mischungslücke setzt erstaunlich tief, erst unterhalb der experimentell erreichbaren Temperaturen ein. Bei  $411^\circ$  ist noch keine Mischungslücke nachweisbar. Nach dem Naturbefund und nach theoretischen Überlegungen sollte die Mischungslücke mehr auf der Seite von  $\text{MnWO}_4$  liegen. Die Meßwerte zeigen bei  $411^\circ$  wieder zunehmend Baufehler mit Zunahme der Komponente mit größerer Gitterenergie:

Mol-% $\text{MnWO}_4$ Einwaage		90	80	70	60	50
Mol-% gem. . . . .	(111)	95,5	79	68,5	62,5	49,5
verm. Interf. . . . .	( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	81	82	70	61	47

Bei  $370^\circ$  bilden sich keine Mischkristalle mehr, sondern es wachsen nur noch die Reinkomponenten z.T. zu beachtlicher Größe bis 1 mm.

Die Verfolgung der Mischkristallbildung in den Systemen  $\text{ZnWO}_4\text{—MnWO}_4$  und  $\text{ZnWO}_4\text{—FeWO}_4$  stieß auf Schwierigkeiten, da sich bevorzugt Zn-Silikate aus Reaktion mit den Quarzbomben bildeten. Es wurde versucht, in Pt-Tiegeln, die durch Ineinanderstecken fest verschlossen waren in Quarzgefäßen und  $\text{N}_2$ -Atmosphäre mit Salzschnmelzen zu tieferen Temperaturen zu gelangen. Es bildeten sich bei  $400^\circ$  aber immer noch vorwiegend Zn-Silikate infolge Transportes von  $\text{SiO}_2$  durch den Salz dampf. Die noch entstandenen Wolframate waren außerordentlich feinkristallin und zeigten starke Störung der Nahordnung [Interferenzen (111) und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) stark verwaschen], zudem enthielten die Kristalle durch nicht restlos entfernbare  $\text{O}_2$  offenbar z.T.  $\text{Fe}^{3+}$  und zeigten Linienverschiebungen, die nicht mit den Eichgeraden in Beziehung zu bringen waren.

Die Mischbarkeit in beiden Systemen ist bei  $630^\circ$  noch unbeschränkt, wie sich durch Tempern von Pillen ergab. Aus einzelnen auswertbaren Proben läßt sich entnehmen, daß in beiden Systemen bis  $400^\circ$  herab kaum Mischungslücken vorhanden sein werden. Der gleiche Schluß folgt aus der Betrachtung der Schmelzgleichgewichte (Abb. 12). Die Systeme mit  $\text{ZnWO}_4$  zeigen entweder kein Schmelzpunktsminimum ( $\text{ZnWO}_4\text{—MnWO}_4$ ) oder ein geringeres ( $\text{ZnWO}_4\text{—FeWO}_4$ ) Durchhängen der Liquiduskurve als im System  $\text{FeWO}_4\text{—MnWO}_4$ .

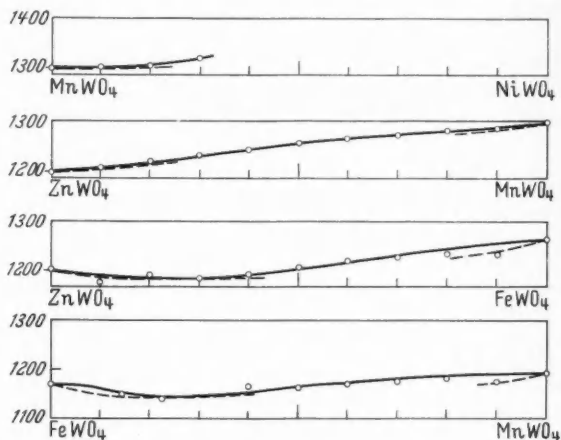


Abb. 12. Die untersuchten Schmelzgleichgewichte geordnet nach zunehmender Ausprägung eines Schmelzpunktsminimums

Da aber in diesem bei  $400^\circ$  noch keine Mischungslücke vorhanden ist, wird im System  $\text{ZnWO}_4\text{--FeWO}_4$  bei ähnlicher Temperaturfunktion der Realitätseffekte, die bei ähnlicher Gittergeometrie und Bindung sicher gegeben ist, ebenfalls keine Mischungslücke zu erwarten sein.

Die geringe zur Verfügung stehende Sc-Menge von insgesamt 1 g  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  gestattete nicht die systematische Untersuchung der Mischbarkeit von  $\text{ScNbO}_4$  mit  $\text{FeWO}_4$  und  $\text{MnWO}_4$  bei Temperaturen unter  $1000^\circ\text{C}$ . Bei  $520^\circ$  reagierten die Reinkomponenten der zwei Systeme in Salzschnmelzen meist noch nicht miteinander. Andererseits veränderten sich bei gleichen Bedingungen die Mischkristalle nicht. Dies läßt schließen, daß bei  $520^\circ$  die zur Bildung der Mischkristalle erforderliche Temperaturschwelle noch nicht erreicht ist, obwohl größere Mischungsbereiche vorhanden sein können, wie aus einzelnen Proben geschlossen werden kann.

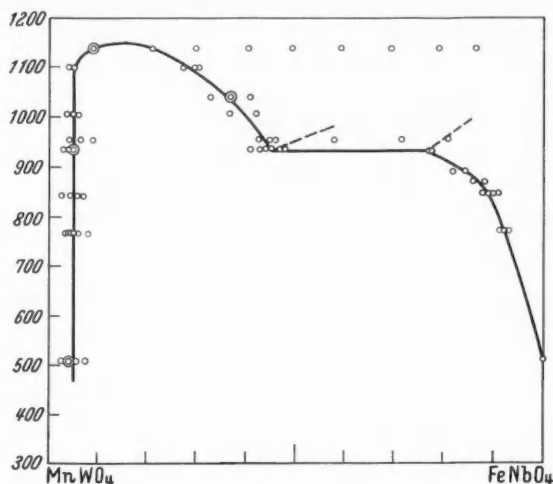


Abb. 13. Die Entmischungskurve im System  $\text{MnWO}_4\text{--FeNbO}_4$ .

Die vier untersuchten Systeme mit Niobaten besitzen Entmischungskurven mit recht unnormaler Gestalt. Die Untersuchung dieser Systeme war erschwert durch Nebenreaktionen und oft langsamen Reaktionsablauf insbesondere bei Reaktionen im festen Zustand. Das letzte ist nicht verwunder-

lich, da  $\text{FeNbO}_4$  und  $\text{MnNbO}_4$  erst um oder über  $1400^\circ\text{C}$  schmelzen. Wenn die Reaktionen im festen Zustand zu einem weitgehend fehlerfreien Kristall abgelaufen sind, lassen sich jedoch gute Übereinstimmungen mit den Grenz-mischkristallen aus Salzschnmelzen erzielen.

Im System  $\text{MnWO}_4\text{--FeNbO}_4$  liegt die kritische Mischungstemperatur recht hoch ( $T_{\text{kr.}} = 1150^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{kr.}} = 85\text{ Mol-\% MnWO}_4$ ). Die Eichkurven wurden hier ermittelt aus Festkörperreaktionen bei  $1136^\circ$ . Dabei hatten alle Mischkristalle bis 90 Mol-%  $\text{FeNbO}_4$  Wolframitgitter. Von K. BRANDT<sup>4</sup> wird für  $\text{FeNbO}_4$  bei  $1200^\circ$  Rutilitgitter angegeben. Der Schmelzpunkt von  $\text{FeNbO}_4$ , der aus apparativen Gründen nicht ganz erreicht werden konnte, kann nicht viel über  $1400^\circ$  liegen. Bei dieser Temperatur sintert ein feines Pulver von  $\text{FeNbO}_4$  in kurzer Zeit zu Aggregaten mit kugeligen Oberflächen. Auch darnach hatte  $\text{FeNbO}_4$  noch Wolframitgitter. Die mögliche Dimorphie von  $\text{FeNbO}_4$  bedarf noch genauerer Untersuchung. Sowohl in Salzschnmelzen als mit Festkörperreaktionen wurde im gesamten Untersuchungsbereich von  $500$  bis  $1400^\circ$  hier nur Wolframitgitter erhalten. In diesem System ergab sich noch die Besonderheit, daß bei etwa  $930^\circ$  ein Konzentrationssprung von 33 Mol-% vorliegt (Abb. 13). Aus experimentellen Gründen konnte das Intervall der Probereihen von  $936^\circ$  und  $927^\circ$  nicht verkleinert werden. Da ein zweimaliger Wechsel des Vorzeichens der Krümmung



im gleichen Ast der Entmischungskurve sehr unwahrscheinlich ist, bleibt nur die Erklärung übrig, es handelt sich um eine Phasenumwandlung bzw. Koexistenz erster Ordnung<sup>25f</sup> mit gleichem Wolframitgitter der koexistierenden Phasen.

Die anderen drei Systeme (Abb. 14 bis 16, in die Abbildungen sind neben den Grenzmischkristallen in manchen Probereihen weitere Meßergebnisse eingetragen) haben Entmischungskurven, für die es bisher noch keine Beispiele gibt. Unterhalb  $T_{kr.}$  verbreitern sich auf wenige 10° die Mischungslücken über den größten Teil des Konzentrationsfeldes, so daß die kritische Konzentration sehr schlecht angegeben werden kann. Im System  $MnWO_4-MnNbO_4$  hindert die große Fehlergrenze der Messung von  $\pm 7,4$  Mol-% (Abschn. D V 1) eine genauere Untersuchung. Im System  $FeWO_4-MnNbO_4$  läßt die Krümmung der Eichkurve (Abbildung 9) auf der  $MnNbO_4$ -Seite beiderseits des Minimums bis 24 Mol-%  $FeWO_4$  zwei Meßergebnisse zu. Infolge der dort großen Fehlergrenze der Messung wurde von der Nachprüfung mit anderen Interferenzen abgesehen und die höheren Gehalte (Abb. 15) als bessere Ergebnisse angesehen. Die kritischen Daten sind:

$MnWO_4-MnNbO_4$	$T_{kr.} = 610^\circ$	$c_{kr.} \approx 30$ Mol-% $MnWO_4$
$FeWO_4-FeNbO_4$	$T_{kr.} = 725^\circ$	$c_{kr.} \approx 63$ Mol-% $FeWO_4$
$FeWO_4-MnNbO_4$	$T_{kr.} = 660^\circ$	$c_{kr.} \approx 35$ Mol-% $FeWO_4$

b) Heterotype Systeme mit  $FeWO_4$  bzw.  $MnWO_4$ . In den Systemen  $FeWO_4-FeNb_2O_6$ ,  $MnWO_4-MnNb_2O_6$ ,  $MnWO_4-TiO_2$  und  $MnWO_4-SnO_2$  ist bei  $1000^\circ C$  innerhalb der Fehlergrenze eine Mischbarkeit nicht nachweisbar und kann deshalb höchstens 1 bis 2% betragen. Bei  $500^\circ$  mögen es dann noch 0,5% sein. Im System  $FeWO_4-TiO_2$  ist die Mischbarkeit auf der  $FeWO_4$ -Seite bei  $1000^\circ$  ebenso gering, jedoch sind 8%  $FeWO_4$  in  $TiO_2$  löslich (Abb. 8). Bei  $547^\circ$  sind noch 2,5%  $FeWO_4$  in  $TiO_2$  löslich. Im System  $FeWO_4-SnO_2$  ist die Mischbarkeit

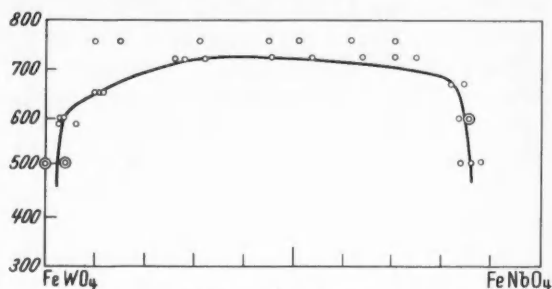


Abb. 14. Die Entmischungskurve im System  $FeWO_4-FeNbO_4$

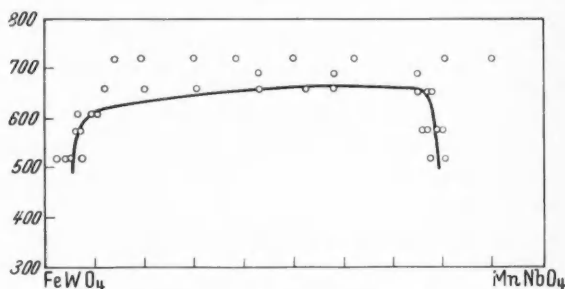


Abb. 15. Die Entmischungskurve im System  $FeWO_4-MnNbO_4$

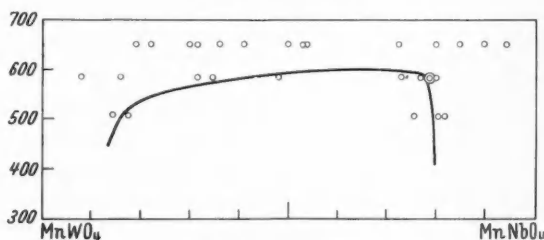


Abb. 16. Die Entmischungskurve im System  $MnWO_4-MnNbO_4$

bei 1000° auf der  $\text{SnO}_2$ -Seite sehr gering, während  $\text{FeWO}_4$  7%  $\text{SnO}_2$  aufnehmen kann (Abb. 8). Bei 547° sollten dann noch etwa 2%  $\text{SnO}_2$  in  $\text{FeWO}_4$  löslich sein. Infolge gehemmter Gleichgewichtseinstellung wurde keine Mischbarkeit gefunden.

Im System  $\text{FeWO}_4$ — $\text{NbO}_2$  reicht bei 1000° C von 0%  $\text{NbO}_2$  bis etwa 50%  $\text{NbO}_2$  ein Gebiet nur geringer und kontinuierlicher Änderungen des Wolframitgitters. Bei 60, 70, 80 und 90%  $\text{NbO}_2$  treten jeweils andere Zwischenverbindungen mit voneinander abweichenden Gittern auf. Diese Zwischenverbindungen sind stabil (scharfe Linien, genügende Temperzeiten). Auch bei Verkleinerung der Intervalle auf 5% fanden sich keine zweiphasigen Bereiche. Bei 690° gibt es nur bei etwa 75%  $\text{NbO}_2$  eine Zwischenverbindung, deren Diagramm den Diagrammen von 70 und 80%  $\text{NbO}_2$  bei 1000° zwar ähnelt, aber nicht identisch ist. Bei 690° gibt es praktisch keine Mischkristallbereiche außer daß der Homogenitätsbereich des  $\text{NbO}_2$ -Gitters bis etwa 90%  $\text{NbO}_2$  reicht.

Im System  $\text{MnWO}_4$ — $\text{NbO}_2$  reicht bei 1000° C von 0 bis 50%  $\text{NbO}_2$  ein ähnliches Gebiet kontinuierlicher Änderungen des Wolframitgitters [z.B. fallen (111) und (111) zunehmend zusammen]. Von 60 bis 90%  $\text{NbO}_2$  treten wieder Zwischenverbindungen auf mit voneinander abweichenden Gittern, wobei die Diagramme der Zwischenverbindungen mit 70, 80 und 90%  $\text{NbO}_2$  sich in beiden Systemen sehr ähneln. Bei 700° erscheinen nur bei 80 und 90%  $\text{NbO}_2$  Zwischenverbindungen mit wieder von beiden Reinkomponenten abweichenden Gittern, die wiederum den Diagrammen der entsprechenden Mischungen bei 1000° nur ähnlich sind.

Beide Systeme sollen weiterhin genauer untersucht werden. In ihnen kann offenbar vollständige Mischbarkeit heterotyper Gitter studiert werden. Die Mindestforderungen für Phasenumwandlungen erster Ordnung<sup>25e,f</sup> sind entweder  $x'_1 \neq x''_1$  oder  $\bar{V}' \neq \bar{V}''$ . Das heißt, wenn beim Fehlen zweiphasiger Bereiche über alle Zwischenverbindungen hinweg das mittlere Molvolumen der Mischung  $\bar{V} = \bar{f}_{(x)}$  keinen Sprung zeigt, ist vollständige Mischbarkeit beider heterotyper Gitter nachgewiesen. Es liegt dann über alle Mischungen mit abweichender Gittergeometrie hinweg eine einzige Phase erster Ordnung vor. Der Übergang der verschiedenen Gitter ineinander entspricht dann Phasenumwandlungen höherer Ordnung. Die theoretische Betrachtung von Phasenumwandlungen höherer Ordnung in Mischphasen wird getrennt veröffentlicht<sup>25f</sup>.

## E. Diskussion der Ergebnisse

### I. Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit dem Naturbefund

Alle ermittelten Entmischungskurven sind unsymmetrisch gebaut. Entmischungsgleichgewichte im kristallinen Zustand von Nichtmetallen sind noch wenige bekannt und gegenüber Entmischungen im flüssigen Zustand noch kaum thermodynamisch untersucht. Bedeutet Entmischung an sich schon reales Verhalten der Komponenten in der Mischung, so zeigt die unsymmetrische Lage von  $T_{\text{kr}}$  verstärkte Realität an. Die Unsymmetrie läßt sich qualitativ folgendermaßen erklären: Bei Zumischung der Komponente mit höherer Gitterenergie (*A*, Abb. 18) zu der mit geringerer Gitterenergie (*B*, Abb. 18), wird das Potential der Mischkristalle gegenüber dem der Ausgangskomponenten insgesamt stärker erniedrigt als entsprechend am anderen Zweig der Entmischungskurve. Deshalb sind bei diesem anderen Zweig nur *B*-arme Mischkristalle *A'* bis zu hohen Temperaturen stabil.

Die bei der Verfolgung der Mischkristalldarstellung in Salzschnmelzen zu möglichst tiefen Temperaturen gefundenen Ergebnisse sind zusammengefaßt:

1. Mit abnehmender Temperatur enthalten die Mischkristalle zunehmend Baufehler.

2. Bei Temperaturen noch unbegrenzter Mischbarkeit wurde gefunden:

a) In Mischungsreihen gleicher Temperatur sind die Mischkristalle mit zunehmendem Gehalt der höher schmelzenden Komponente zunehmend gestört bzw. brauchen zunehmend längere Temperzeiten zur fehlerfreien Ausbildung.

b) Die Bildung der Mischkristalle geschieht durch Abbau der Ausgangskomponenten und gleichzeitiges zunächst gestörtes Wachstum der Mischkristalle vorgegebener Konzentration, die beim längeren Tempern die Baufehler verringern. Daneben werden vorübergehend (gestörte) Mischkristalle abweichender Konzentration gebildet.

3. Bei Vorhandensein von Mischungslücken sind bei manchen isothermen Reihen die Gehalte von Mischkristallen außerhalb der Mischungslücke von der Ausgangskonzentration nach dem betreffenden Grenzmischkristall zu verschoben.

4. Unterhalb einer bestimmten relativ scharf ausgeprägten Temperaturschwelle werden keine Mischkristalle mehr gebildet. Es wachsen dann nur die Reinkomponenten.

Im Experiment ist die Auflösung der Reinkomponenten und die Kristallisation der Mischkristalle ein irreversibler Vorgang. Es ist also erklärlich, daß nach der Ostwaldschen Stufenregel zunächst gestörte Kristalle mit höherem Potential wachsen können. Das Potentialminimum stellt sich beim Tempern mit zunehmender Ordnung der Mischkristalle ein, wobei die Schmelze mitgewirkt haben muß; denn unter etwa 550° C ist in endlichen Versuchszeiten durch Reaktion im festen Zustand allein kein geordnetes Mischkristallgitter von Wolframaten herstellbar. In der Natur müssen die Lösungen bei Kristallisation von Wolframit nicht notwendigerweise so übersättigt gewesen sein wie hier im Experiment. Die hier genannten Baufehler brauchen daher in der Natur nicht aufzutreten.

Im System  $\text{FeWO}_4\text{—MnWO}_4$  liegt  $T_{\text{kr}}$  der Entmischungskurve viel tiefer als aus den Naturbefunden erwartet werden konnte. Dies wird im folgenden Kapitel eingehend diskutiert. Die aus dem Naturbefund abgeleitete  $T$ - $x$ -Darstellung des Bildungsbereiches von Wolframit (Abb. 2) weist unterhalb von etwa 400° eine raschere Zunahme des  $\text{FeWO}_4$ -Gehaltes auf, als dies aus einer normalen Entmischungskurve (gegenteilige Krümmung beider) folgt. Im Experiment liegt die Temperaturschwelle, unterhalb der keine Mischkristalle mehr gebildet werden, um 370°. Hier sind  $\text{KCl—LiCl}$ -Schmelzen das Lösungsmittel, in der Natur wahrscheinlich zwei bis sechs molare wäßrige  $\text{NaCl}$ -Lösungen. Diese auch in der Natur gut ausgeprägte Temperaturschwelle ist also kaum vom Lösungsmittel abhängig und scheint daher speziell von der Kinetik des Kristallwachstums abzuhängen.

Die meist vollständige Mischbarkeit der untersuchten Wolframate (außer  $\text{NiWO}_4$ ) mit  $\text{FeWO}_4$  und  $\text{MnWO}_4$  bei 400° sollte das Eintreten dieser Komponenten in den Wolframit erwarten lassen, wenn die Lösungen schon geringe Mengen an diesen Komponenten enthalten. Das praktische Fehlen zeigt, daß  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  zumindest nicht in der  $\text{FeWO}_4$  vergleichbaren Form gelöst sind. Aus dem häufigen Fehlen auch von anderen  $\text{Mg}$ -,  $\text{Ni}$ -,  $\text{Zn}$ -Mineralien folgt, daß im allgemeinen eine scharfe zeitliche Abgabefolge dieser Elemente aus dem Magma bestehen muß, die sich in den

Lagerstätten des Erzgebirges (z. B. Ehrenfriedersdorf) mehrfach im Durchsetzen von Gängen der Bi—Co—Ni-Formation durch Gänge der Zinnerzformation äußert.

Die Affinität von  $\text{Mg}^{2+}$  zu  $\text{WO}_4^{2-}$  ist größer als die zu  $\text{SiO}_4^{4-}$  vom pegmatitischen Bereich an abwärts, da  $\text{MgWO}_4$  in Salzschnmelzen im Gegensatz zu  $\text{NiWO}_4$  prak-

tisch nicht mit  $\text{SiO}_2$  reagiert. Infolgedessen sollte Mg in pegmatitischen und pneumatolytischen Paragenesen bevorzugt in Wolframiten eintreten können. Unter  $400^\circ$ , im hydrothermalen Bereich, bilden sich nur noch stark gestörte Mischkristalle mit  $\text{MgWO}_4$ . Infolgedessen sind dann Mg-reiche Wolframite weniger wahrscheinlich neben stabilen und ungestörten Mg-Mineralien wie Mg-Karbonaten. Tatsächlich sind in hydrothermalen Wolframiten aus Paragenesen mit Karbonaten bisher noch keine Mg-Gehalte bekannt geworden.

$\text{FeWO}_4$ - und  $\text{MnWO}_4$ - $\text{ZnWO}_4$ -Mischkristalle konnten im Experiment infolge der bevorzugten Reaktion von Zn mit  $\text{SiO}_2$  nicht ohne weiteres dargestellt werden. In Lösung nicht komplex gebundenes Zn sollte daher in der Natur Zn-Silikat statt  $\text{ZnWO}_4$  bilden. Tatsächlich ist  $\text{ZnWO}_4$ -reicher Wolframit in der Natur sehr selten. Daraus läßt sich auf eine Reihe zunehmenden Potentials schließen:  $\text{ZnS}$ , Zn-Silikat,  $\text{ZnWO}_4$ .  $\text{ZnWO}_4$  kann sich also in der Natur nur in extrem Si-armen Systemen, also praktisch gar nicht, bilden.

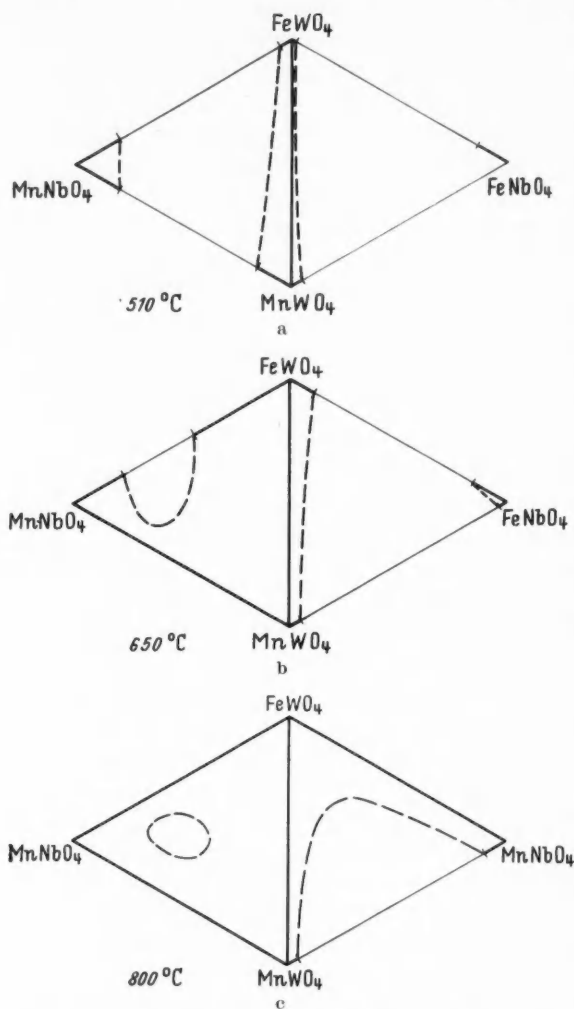


Abb. 17 a—c. Der nach den binären Randsystemen mögliche Verlauf der ternären Mischbarkeit in den Systemen  $\text{FeWO}_4$ — $\text{MnWO}_4$ — $\text{FeNbO}_4$  und  $\text{FeWO}_4$ — $\text{MnWO}_4$ — $\text{MnNbO}_4$  bei  $510$ ,  $650$  und  $800^\circ\text{C}$

In Wolframiten wird spektrographisch vielfach  $0,04$  bis  $0,08$  Gew.-%  $\text{TiO}_2$ <sup>19b</sup> entsprechend  $0,16$  bis  $0,33$  Mol.-%  $\text{TiO}_2$  gefunden, in einem Falle  $0,4$  Gew.-% entsprechend etwa  $1,4$  Mol.-%. Bei  $1000^\circ$  können höchstens  $1$  bis  $2$  Mol.-%  $\text{TiO}_2$  in Wolframit gelöst werden, bei  $500^\circ$  höchstens noch  $0,5\%$ . Der mögliche Mischungsbereich dürfte also in der Natur sehr oft ausgefüllt sein. Wenn weitere Ti-Träger wie  $\text{SnO}_2$  in der gleichen Paragenese nicht vorhanden sind, läßt dies

darauf schließen, daß die Konzentration der Ti-Komponenten in Lösung ihrer möglichen (offenbar sehr geringen) Sättigungskonzentration nahe kommt. Falls sich jedoch Gehalte von 0,4 Gew.-% wie sie LEUTWEIN<sup>19b</sup> einmal angibt, häufiger finden sollten, würde dies bedeuten, daß die Mischungskomponente für Ti im Wolframit noch nicht gefunden ist.

Für  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sind Gehalte bis 1,5 Gew.-% schon häufiger entsprechend 12,8 Mol.-%  $\text{FeNbO}_4$  oder 8 Mol.-%  $\text{FeTaO}_4$ .  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  wird oft bis 0,4 Gew.-% gefunden, entsprechend 6,6 Mol.-%  $\text{ScNbO}_4$  bzw. 6,8 Mol.-%  $\text{ScTaO}_4$ . Oft sind so mehr Mol.-%  $\text{FeNbO}_4$  als  $\text{ScNbO}_4$  im Wolframit enthalten. Die über die Menge  $\text{Sc}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$  hinausgehende Menge an  $(\text{Nb}, \text{Ta})$  ist dann als  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$  zugemischt. Daß bisher diese geringen Mengen an  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{3+}$  übersehen wurden, ist wohl erklärlich.

Aus den ermittelten Mischungsbereichen in den Systemen mit  $\text{FeNbO}_4$  und  $\text{MnNbO}_4$  (Abb. 13 bis 17) folgt, daß mit 12,8 Mol.-%  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{NbO}_4$  bzw. 8 Mol.-%  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{TaO}_4$  bei pneumatolytischen und auch bei manchen pegmatitischen Wolframiten die möglichen Mischungsbereiche ganz ausgefüllt sind. Damit müssen die Lösungen ihren Sättigungskonzentrationen an in Wolframit gelöstem  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$  nahe sein. Wenn der Einbau von  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$  in Wolframit mit Energieabgabe stattfindet, ist damit die Lösung noch nicht für freies  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$  gesättigt. Diese Überlegung gilt analog für die weiteren Komponenten im Wolframit.

Da die Mischungsbereiche von  $\text{ScNbO}_4$  in  $\text{FeWO}_4$  und  $\text{MnWO}_4$  wahrscheinlich größer als 6 bis 7 Mol.-% sind, sind die Lösungen offenbar an Sc weitgehend untersättigt.

Die Untersuchung der Systeme  $\text{FeWO}_4\text{—FeNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{MnWO}_4\text{—MnNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{FeWO}_4\text{—NbO}_2$ ,  $\text{MnWO}_4\text{—NbO}_2$  sowie die Systeme mit  $\text{FeNbO}_4$  und  $\text{MnNbO}_4$  insbesondere bei tiefen Temperaturen zeigte, daß für Nb nur Zumischung als  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{NbO}_4$  möglich ist. Dieses sollte daher auch als selbständiges Mineral möglich sein. Es ist offenbar deshalb nicht häufig und bisher noch nicht gefunden, weil der Oxydationsgrad des Fe in pegmatitischen und pneumatolytischen Paragenesen nicht groß ist und Minerale mit  $\text{Fe}^{3+}$  (außer Biotit und gelegentlich Magnetit) praktisch fehlen. Erst hydrothermal gibt es Paragenesen von Hämatit mit Wolframit.

## II. Die Verwendbarkeit von Mischkristallen als geologische Thermometer

Der Naturbefund ergab am Wolframit folgendes:

1. Eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung von Wolframiten aus vielen Lagerstätten. Dabei ergibt sich insgesamt eine konvex gegen die  $x$ -Achse (Abb. 2) gekrümmte Kurve. Das rasche Konvergieren dieser Kurve gegen die  $x$ -Achse entsteht durch eine Reaktionshemmung besonderer Art. Es zeigte sich, daß unterhalb einer Temperaturschwelle statt der stabilen Mischkristalle nur die Reinkomponenten wachsen.

2. Beim bisher einzigen Versuch, die Zusammensetzung der Wolframite in der gleichen Lagerstätte zu bestimmen (Pechtelsgrün<sup>3</sup>) ergaben sich Zonen gleicher Gehalte. Nach oben werden die Wolframite Mn-reicher. Daraus wurde eine inverse Temperaturfolge, Bildung bei um so tieferer Temperatur je größer die Teufe ist, gefolgert. Das Temperaturfeld sei nicht fix gewesen, sondern die



Isothermen hätten sich im Verlaufe der Lagerstättenbildung gesenkt. Kompliziert wird der Befund dadurch, daß dort nach der Tiefe tatsächlich eine tiefer temperierte Paragenese auftritt (s. auch Bemerkungen in Abschnitt B II).

3. Bisher wurden keine Entmischungen gefunden. Dieser Punkt wird sofort beantwortet durch die Feststellung, daß die Mischungslücke erst unterhalb  $400^\circ$  einsetzen kann. Damit sind infolge der Schmelztemperaturen von  $1266^\circ$  ( $\text{FeWO}_4$ ) bzw.  $1301^\circ$  ( $\text{MnWO}_4$ ) Entmischungen aus kinetischen Gründen auch dann nicht zu erwarten, wenn  $T_{\text{kr}}$  der Entmischungskurve schon bald unter  $400^\circ$  liegen sollte. Das Fehlen der beiden Grenzmischkristalle gleichzeitiger Bildung ist schon durch 1. und 3. beantwortet.

Es bleibt noch zu untersuchen, wie eine Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung zustande kommen kann. Die folgenden Überlegungen können auf Mischkristallbildungen in magmatogenen Lagerstätten allgemein übertragen werden.

In einem normalen Zweistoffsystem  $AB$  ist bei unbeschränkter Mischbarkeit und bei  $p = \text{const}$  die Zusammensetzung der auskristallisierenden Mischkristalle eine eindeutige Funktion von  $T$ . Bei beschränkter Mischbarkeit muß, wenn nur einer von beiden Mischkristallen erhalten werden soll, die Ausgangskonzentration in zwei bestimmten Bereichen vorgegeben werden. In einem Dreistoffsystem ist der ausgeschiedene binäre Mischkristall  $AB$  in seiner Zusammensetzung bei  $p = \text{const}$  dann eine eindeutige Funktion von  $T$ , wenn die Ausscheidung im Felde  $C$  beginnt ( $C$  soll nicht mit  $A$  und  $B$  mischbar sein), es muß also ein Konzentrationsbereich vorgegeben werden.

Ganz allgemein kann ein binärer Mischkristall in einem Vielstoffsystem mit variablen Konzentrationen nur dann eine eindeutige  $T$ -Abhängigkeit der Zusammensetzung zeigen, wenn er sich bei  $p = \text{const}$  mit sinkender Temperatur als letzte Ausscheidung bildet und infolge der Zunahme der koexistierenden Phasen die Zahl der Freiheitsgrade auf 1 gesunken ist.

Bei der natürlichen Bildung von Wolframit kann dieser zunächst niemals als Letztausscheidung angesehen werden, da mindestens eine leichtflüchtige Komponente,  $\text{H}_2\text{O}$ , in sicher großer Menge stets anwesend ist. Außerdem ist wahrscheinlich noch eine Reihe von weiteren Komponenten in den Lösungen vorhanden, die überhaupt niemals mineralisch fixiert werden, die sich nur mühevoll in Sorby-Einschlüssen nachweisen lassen wie hauptsächlich  $\text{NaCl}$ . Weitere Komponente dieser Art fand z.B. WAHLER<sup>32</sup>.

Wenn angenommen wird, daß alle anderen Komponenten stets in gleicher Zahl und Konzentration vorhanden sind, ist die Zusammensetzung eines binären Mischkristalles auch nicht als Letztausscheidung eine eindeutige  $T$ -Funktion. Dies ist aber bei den beteiligten beweglichen Phasen, wie aus dem wechselnden Mineralbestand gleichtemperierter Paragenesen folgt, niemals der Fall. Wolframit ist oft auf dem Salband aufgewachsen, ist dann also vor der Hauptmasse der Gangart kristallisiert. Außerdem muß angenommen werden, daß Fe und Mn in verschiedenen Lagerstätten gleiche Paragenese und Bildungstemperatur nicht in jeweils gleichen Konzentrationen in den Lösungen enthalten sind.

Da in der Natur niemals einfache Systeme mit wenig Komponenten vorliegen und meist die Zahl der Komponenten nicht angegeben werden kann, ist es also nicht möglich, die Liquidus- und Soliduskurven (-Flächen, -Räume) als geologische Thermometer zu benutzen.

Wohl aber ist es möglich, die Entmischungskurven im festen Zustand hierzu heranzuziehen (s. auch SEIFERT<sup>26</sup>). Auf Grund des dritten Hauptsatzes sollten Mischkristalle mit statistischer Verteilung der Komponenten bei Temperaturerniedrigung in geordnetere Modifikationen übergehen, entweder unter Ausbildung von Über-(Unter-)strukturen oder durch Ausbildung getrennter Phasenbereiche besserer Ordnung (Entmischung). Entmischungen sind Phasenumwandlungen, die unter der Voraussetzung genügend schneller Kinetik und vernachlässigbarer Volumeneffekte eindeutig  $T$ -abhängig verlaufen. Es sind Gleichgewichtsvorgänge innerhalb von Phasengrenzflächen umschlossenen Bereichen, die von den weiteren Komponenten des Systems, soweit diese nicht zusätzlich in den Mischkristall einzutreten vermögen, nicht beeinflußt werden. Konzentrationen von  $A$  und  $B$ , deren darstellende Punkte bei Kristallisation unter  $T_{\text{kr}}$  der Entmischungskurve in die Mischungslücke fallen, liefern zwei Grenzmischkristalle, deren Zusammensetzung durch die



Entmischungskurven gegeben sind. Ob sich der betreffende Kristall aus kinetischen Gründen entmischt oder nicht, ist dabei gleichgültig. Aus der Analyse der zwei als getrennte Gefügekörner vorliegenden Grenzmischkristalle (soweit Bildung bei gleichen Zustandsbedingungen sicher ist), ist daher die Bildungstemperatur der Paragenese zu ermitteln. Bei Vorliegen nur eines Mischkristalles und unbekannter Ausgangskonzentration kann nur ein Temperaturintervall angegeben werden. Dieses ist gegeben durch den Schnitt der Parallelen zur  $T$ -Achse durch die betreffende Zusammensetzung mit der Soliduskurve bis zum Schnitt mit der Entmischungskurve im  $T$ - $x$ -Diagramm.

Bei Zinkblende ist schon lange bekannt, daß Zunahme des FeS-Gehaltes mit steigender Bildungstemperatur einhergeht. Durch Ermittlung des Systems FeS—ZnS konnte KULLERUD<sup>17</sup> zeigen, daß die Entmischungskurve auf der ZnS-Seite relativ flach verläuft. Die Bestimmungen der Bildungstemperaturen, soweit in den untersuchten Paragenesen Magnetkies neben Zinkblende vorhanden ist, führten so zu plausiblen Ergebnissen, die z. T. durch andere geologische Thermometer gesichert sind.

Wenn in einem abgeschlossenen polynären System bei der Kristallisation binärer Mischkristalle stets Gleichgewicht erreicht wird (also kein zonarer Bau verschiedener Zusammensetzung) und nur Mischkristalle von einer Seite der Entmischungskurve vorliegen, kann, wie oben schon erwähnt, nur ein Temperaturintervall für die Bildung angegeben werden, wobei geologisch die Minimaltemperatur interessiert. Wenn unter den sonst gleichen Bedingungen das Gleichgewicht nicht erreicht wird und zonare Mischkristalle entstehen, wird der Grenzmischkristall vom anderen Zweig der Entmischungskurve entweder unzonar zuletzt oder nicht als Letztausscheidung auch zonar mit auskristallisieren. In diesen beiden Fällen wären aus der Zusammensetzung der äußersten Schicht beider zonaren Mischkristalle oder des unzonaren und der äußersten Schicht des zonaren Grenzmischkristalles die Temperaturaussage der letzten Kristallisation dieser Mischkristalle eindeutig möglich.

Im Experiment liegen abgeschlossene Systeme vor, die durch die veränderlichen Felder der Zustandsbedingungen hindurchbewegt werden. Nur für diesen Fall gelten die obigen Überlegungen. In der Natur liegen im hier speziell interessierenden Fall der Lagerstättenbildung von Gängen strömende Systeme vor, die sich im einfachsten Fall durch ein feststehendes Feld der Zustandsbedingungen hindurchbewegen. Aus einer herausgegriffenen Menge der strömenden Phase kann nur dann Kristallabscheidung erfolgen, wenn sich die Zustandsbedingungen ändern. Es werden also im einfachsten Falle, daß die von unten nachgelieferte Menge und deren Konzentrationen für einen bestimmten Ort konstant bleiben, sowie daß sich die Felder der äußeren Zustandsbedingungen nicht im Raume bewegen, keine Zonarkristalle entstehen. Diese Kristalle werden auch nicht resorbiert, da stets an einem bestimmten Orte dann Gleichgewicht herrscht. Für das Erreichen des Gleichgewichtes in strömenden Systemen ist daneben notwendig, daß die Diffusionsgeschwindigkeit gleich oder größer als die Strömungsgeschwindigkeit ist.

Die einzelnen Zonen der Zonarkristalle des Experimentes werden gewissermaßen in vielen Individuen räumlich getrennt dem Gefälle der Zustandsbedingungen folgend abgesetzt. Bei Mischkristallen entspricht der Fall des Ungleichgewichtes im abgeschlossenen System dem Fall des Gleichgewichtes im ungeschlossenen strömenden System. Es folgt daraus, daß bei Zonarbau in der Lagerstätte entweder das Feld der Zustandsbedingungen sich bewegt hat oder die angelieferten Konzentrationen sich verändert haben oder beides.

Die hier vorliegenden polynären Verhältnisse können prinzipiell schon überschaut werden an einem Modell aus zwei schwerflüchtigen Komponenten  $AB$ , die Mischkristalle mit Mischungslücke bilden und einer leichtflüchtigen Komponente  $C$  bei  $p = \text{const}$  (Abb. 18).

### 1. Mischungslücke im Bildungsbereich der Mischkristalle.

In der Koexistenzfläche von Mischkristallen mit Lösung muß bei der kritischen Temperatur der Entmischungskurve des Systems  $AB$  aus einem Minimum dieser Fläche heraus eine Dreiphasenkurve  $A' + B' + L$  ansetzen.

Es ist nicht notwendig, daß die beiden Mischkristalle  $A'$  und  $B'$  gleichzeitig gebildet werden müssen, da die Kristallisationsbahnen auch auf die Dreiphasenkoexistenz  $B' + C + L$  oder  $A' + C + L$  treffen können. Bei hohen Konzentrationen der leichtflüchtigen Komponente und sehr steilen Zustandsflächen, d.h. sehr geringer Veränderlichkeit der Löslichkeiten mit  $T$ , wird dieser Fall sehr häufig sein und eine mögliche Fehlerquelle bei der praktischen Auswertung von Entmischungsgleichgewichten als geologische Thermometer darstellen.

Bei Komplizierung der Systeme etwa bei Schnitten der Gleichgewichte Gas + Lösung mit Lösung + Kristallen oder bei kritischen Erscheinungen an gesättigten Lösungen ändert sich prinzipiell nichts, außer daß peritektische Reaktionen oder retrograde Löslichkeiten möglich werden. In strömenden Systemen sind jedoch Resorptionen der Kristalle unter den obigen einfachen Annahmen nicht möglich, da ja alle ausgeschiedenen Kristalle sofort aus dem System, einer kleinen herausgegriffenen Menge der strömenden Phase entfernt werden. Bei Erreichen solcher Zustandsbedingungen hört die Kristallabscheidung auf und es entstehen ungesättigte Lösungen.

Für die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der Mischkristalle in der gleichen Lagerstätte läßt sich folgendes aussagen. Im Fall stark asymmetrischer Entmischungskurve, wie sie bei  $\text{FeWO}_4\text{—MnWO}_4$  zu erwarten ist, besteht

die Wahrscheinlichkeit, daß auch bei Temperaturen noch etwas über  $T'_{kr}$  mit sinkendem  $T$  die  $B'$ -Mischkristalle ( $\text{FeWO}_4$ ) ( $T_1, x_1; T_2, x_2$ ; Abb. 18) statt reicher an  $B$  zunächst reicher an  $A$  ( $\text{MnWO}_4$ ) werden, ehe sich die beiden Grenzmischkristalle  $A'$  und  $B'$  gleichzeitig ausscheiden. Da im System  $\text{FeWO}_4\text{—MnWO}_4$  bis  $400^\circ$  herab keine Entmischungskurve existiert, ist nur aus der Kenntnis der speziellen naturnahen Systeme die Aussage zu machen, ob dieser Fall für Wolframit zutrifft. Eine gewisse Möglichkeit dafür besteht, da die Entmischungskurve sicher nicht viel unter  $400^\circ$  einsetzen wird.

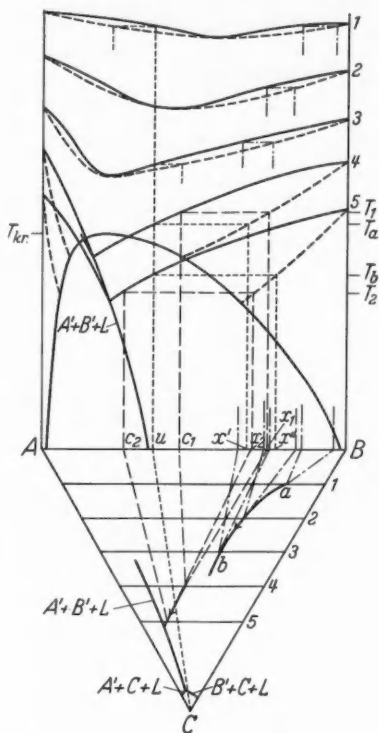


Abb. 18.  $T$ - $x$ -Diagramm eines Dreistoffsystems aus zwei schwerflüchtigen Komponenten  $AB$ , die Mischkristalle mit Mischungslücke bilden und der leichtflüchtigen Komponente  $C$ . Projektion einiger Schnitte mit  $x_C = \text{const}$  auf die  $A$ - $B$ - $T$ -Ebene. Erläuterung im Text

Die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung, also Zunahme der  $B$ -Komponente ( $\text{FeWO}_4$ ) mit sinkender Temperatur über viele Lagerstätten, soll dargestellt werden am gleichen System. Hier wird jetzt von System zu System, also von Lagerstätte zu Lagerstätte bei konstanter relativer Ausgangskonzentration an Fe und Mn die Konzentration von  $C$ , also des Lösungsmittels, als variabel angenommen.

Bei konstanter relativer Ausgangskonzentration  $u$  der isotropen Phase an Fe und Mn beginnt dann die Kristallisation bei  $T_a$  mit  $x'$ , bei  $T_b$  mit  $x''$ , d.h. der Beginn der Kristallisation liefert bei konstantem Verhältnis von Fe und Mn in der isotropen Phase bei tieferer Temperatur, also in tiefer temperierten Lagerstätten,  $A$ -ärmere Mischkristalle  $B'$ . Wenn die relative Ausgangskonzentration jeweils nahe der Dreiphasenlinie  $A' + B' + L$  (Grundriß Abb. 18) liegt, sind die Zusammensetzungen der Mischkristalle dann jeweils nahe der Entmischungskurve. Wenn in der Umgebung der Lagerstätte der Gradient der Zustandsbedingungen genügend klein ist, so daß sich diese im räumlichen Bau der Lagerstätte nicht sehr ändern, werden die Unterschiede der Mischkristalle, die bei höherer Temperatur in der gleichen Lagerstätte (also meist unten)  $B$ -reicher als bei tieferer Temperatur sich bilden, auch nicht groß sein, so daß innerhalb der Fehlergrenze in einer Lagerstätte die Zusammensetzung konstant erscheint. Das geringe Fallen der Zustandsbedingungen innerhalb der Lagerstätte genügt dann nicht, um die Zusammensetzung der isotropen Phase so zu verschieben, daß beide Grenzmischkristalle nebeneinander auskristallisieren.

## 2. Mischungslücke nicht im Bildungsbereich der Mischkristalle.

Im Modellsystem  $ABC$  sollte die Zusammensetzung der tiefsten Mischkristalle in einer Lagerstätte (also der höchst-temperierten) jetzt eindeutig abhängig sein von der relativen Ausgangskonzentration an  $A$  und  $B$ . Bei dem oberhalb von  $T_{kr.}$  noch vorhandenen realem Verhalten der Mischungen entsteht eine minimumartige Vertiefung der Koexistenzfläche von Mischkristallen und Lösung, die temperaturveränderliche Gestalt hat (Schnitt 1 und 2, Abb. 18). Hier geht die eindeutige Zuordnung der relativen Ausgangskonzentration von  $A$  und  $B$  zur Zusammensetzung der Mischkristalle verloren.

Wenn die Ausgangskonzentration  $u$  (Abb. 18) jeweils rechts der Minima der Schnitte 1, 2 und 3 liegt, bilden sich jetzt ebenfalls in der gleichen Lagerstätte mit sinkender Temperatur zunehmend  $A$ -reichere Mischkristalle  $B$ .

Entsprechend dem beobachteten Temperaturgang der Zusammensetzung, also reicher an  $B$  mit sinkendem  $T$ , muß die Ausgangskonzentration  $u$  die in Abb. 18 gewählte spezielle Lage haben. Aus dieser speziellen Lage folgt, daß der Temperaturgang der Zusammensetzung in einer Lagerstätte bei einer hochtemperierten Lagerstätte (Schnitt 1) entgegengesetzt der einer tiefer temperierten Lagerstätte (Schnitt 3) verlaufen kann. Wenn die relative Ausgangskonzentration weiter links als  $u$  in Abb. 18 liegt, entstehen keine Ferberit-Lagerstättenprovinzen, sondern Hübneritprovinzen. Hier sollte es möglich sein, daß sowohl innerhalb einer Lagerstätte als auch beim Vergleich vieler Lagerstätten die  $A$ -Mischkristalle mit sinkender Temperatur  $B$ -reicher werden. Hübneritprovinzen sind weit seltener als Ferberitprovinzen.

Bei noch höherer Temperatur werden die Mischungen sich zunehmend idealer verhalten, die Minima der Schnitte verschwinden zunehmend.

Aus dem Verhalten von Wolframit ist zu schließen, daß die natürlichen Systeme dem obigen Modell nahe sind. Quantitative Aussagen lassen sich jedoch nicht machen, da alle beteiligten Komponenten die  $p$ - $T$ -Gestalt der höher dimensionierten Zustandskörper verändern. Immerhin läßt die weltweit verbreitete gleiche  $T$ -Abhängigkeit der Zusammensetzung auf recht konstante Zusammensetzung der zugehörigen Lösungen schließen, sowohl der relativen Konzentration von Fe:Mn als auch der übrigen Komponenten.

Als geologisches Thermometer können nur solche binären Mischkristalle verwandt werden, bei denen die Koexistenz von Grenzmischkristallen paragenetisch sichergestellt ist. In strömenden Systemen müssen solche Grenzmischkristalle homogen sein, ohne Zonarbau, da Zonarbau auf Wechsel der Zustandsbedingungen weist und einzelne Zonen schon benachbarter Grenzmischkristalle im allgemeinen nicht zeitlich einander zugeordnet werden können.

Als geologisches Thermometer ist daher die Änderung der Zusammensetzung des Wolframites mit der Temperatur nicht verwendbar. Ein etwaiger Gang der Zusammensetzung mit der Bildungstemperatur in der gleichen Lagerstätte bedarf noch näherer Untersuchung. Der empirische Wert des Temperaturganges der Zusammensetzung gewonnen über viele Lagerstätten hinweg wird davon jedoch nicht beeinträchtigt. Falls aus irgendwelchen Gründen die relativen Ausgangskonzentrationen von Fe:Mn in der Natur aus ihrem offenbar weit verbreiteten konstanten Wert verschoben wurden, sind sofort Abweichungen von der empirischen Regel zu erwarten.

### Zusammenfassung

Nach kristallchemischer Betrachtung der möglichen isotypen und heterotypen Mischungskomponenten in den Wolframiten wurden eine Reihe von Verbindungen mit Wolframitgitter erstmalig dargestellt:  $\text{ScNbO}_4$ ,  $\text{FeNbO}_4$ ,  $\text{CoNbO}_4$ ,  $\text{NiNbO}_4$  und  $\text{MnNbO}_4$ .

Folgende Komponenten wurden auf ihre Mischbarkeit mit  $\text{FeWO}_4$  und  $\text{MnNbO}_4$  untersucht:  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{FeNbO}_4$ ,  $\text{MnNbO}_4$ ,  $\text{ScNbO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$ . Die Gehalte der Mischkristalle wurden röntgenographisch gemessen an der Verschiebung geeigneter Interferenzen gegen  $\text{SnO}_2$  als Eichsubstanz<sup>25c</sup>, indem aus Eichmischungen von 10 zu 10 Mol-% dargestellt bei möglichst hoher Temperatur Eichkurven berechnet wurden, die in den meisten Fällen Geraden sind. Zur Untersuchung der Isomorphiebeziehungen zu möglichst tiefen Temperaturen wurde eine geeignete experimentelle Methodik entwickelt<sup>25d</sup>. Bis zu etwa 400° C herab sind die Systeme  $\text{FeWO}_4$ — $\text{MnWO}_4$ ,  $\text{FeWO}_4$ — $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{MnWO}_4$ — $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{MnWO}_4$ — $\text{NiWO}_4$  und sicher auch  $\text{FeWO}_4$ — $\text{ZnWO}_4$  und  $\text{MnWO}_4$ — $\text{ZnWO}_4$  unbeschränkt mischbar. Im System  $\text{FeWO}_4$ — $\text{NiWO}_4$  existiert eine stark asymmetrische Mischungslücke. In den Systemen von Niobaten mit Wolframitgitter mit  $\text{FeWO}_4$  und  $\text{MnWO}_4$  weisen die asymmetrischen und sich rasch verbreiternden Mischungslücken auf stark reales Verhalten der Komponenten hin. Im System  $\text{MnWO}_4$ — $\text{FeNbO}_4$  wurde eine Phasenumwandlung erster Ordnung bei gleichem Gitter der beiden koexistierenden Grenzmischkristalle gefunden. Nennenswerte Mischungsbereiche bei heterotypen Gittern ergaben sich nur im System  $\text{FeWO}_4$ — $\text{TiO}_2$  auf der  $\text{TiO}_2$ -Seite und im System  $\text{FeWO}_4$ — $\text{SnO}_2$  auf der  $\text{FeWO}_4$ -Seite bei 1000° C. Die heterotypen Systeme  $\text{FeWO}_4$ —

$\text{NbO}_2$  und  $\text{MnWO}_4$ — $\text{NbO}_2$  sind bei  $1000^\circ\text{C}$  wahrscheinlich unbeschränkt über Phasenumwandlungen höherer Ordnung<sup>25e</sup> mischbar. Die thermodynamische Betrachtung von Phasenumwandlungen höherer Ordnung wird gesondert veröffentlicht<sup>25f</sup>.

Das Wachstum der Mischkristalle vorgegebener Konzentration geschieht meist gleichzeitig mit dem Abbau der Reinkomponenten. Mit sinkender Temperatur enthalten die Mischkristalle zunehmend Baufehler. Trotz vorhandener Mischbarkeit gibt es eine Temperaturschwelle, unter der sich keine Mischkristalle mehr bilden, sondern nur die Reinkomponenten wachsen. Diese Temperaturschwelle liegt bei Wolframaten um  $400^\circ\text{C}$ , bei Systemen aus  $\text{FeWO}_4$  oder  $\text{MnWO}_4$  mit  $\text{FeNbO}_4$  oder  $\text{MnNbO}_4$  um  $500^\circ\text{C}$  und bei Systemen aus  $\text{FeWO}_4$  oder  $\text{MnWO}_4$  mit  $\text{ScNbO}_4$  noch höher. Die Einstellung der Gleichgewichts-Grenzmischkristalle vom instabilen Mischkristall her gelingt in einigen untersuchten Fällen infolge zu großer Keimbildungsarbeit der Mischkristalle nicht.

Die Untersuchung der  $\text{FeWO}_4$ -Gehalte von Wolframiten möglichst verschiedener Paragenese bestätigte etwa die von LEUTWEIN und OELSNER gefundene  $T$ -Abhängigkeit der Zusammensetzung. Die qualitative Erklärung dieses Verhaltens trotz unbeschränkter Mischbarkeit im praktisch gesamten natürlichen Bildungsbereich ist schon möglich am Modellsystem aus einer leichtflüchtigen und zwei schwerflüchtigen Komponenten. Der beobachtete Temperaturgang der Zusammensetzung über viele Lagerstätten hinweg ist möglich bei bestimmten und konstanten relativen Konzentrationen von  $\text{Fe}:\text{Mn}$  in den Lösungen. Ein eventueller Temperaturgang der Zusammensetzung innerhalb der gleichen Lagerstätte bedarf noch näherer Untersuchung. Als geologisches Thermometer ist der beobachtete Temperaturgang der Zusammensetzung nicht zu verwenden. Das beeinträchtigt jedoch nicht die empirische Verwendbarkeit der Zusammensetzung als Faustregel zur Ermittlung des Bildungsbereiches.

Aus den bis zum Beginn des hydrothermalen Bereiches unbeschränkten Mischbarkeiten bzw. den relativ großen Mischungsbereichen von  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{NiWO}_4$  mit  $\text{FeWO}_4$  und  $\text{MnWO}_4$  einerseits und den sehr geringen  $\text{Mg}$ -,  $\text{Zn}$ -,  $\text{Ni}$ -Gehalten der Wolframite andererseits, folgt, daß eine scharfe zeitliche Destillations- bzw. Verdampfungsfolge der Elemente  $\text{W}$  und  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$  aus dem Magma bestehen muß. Der  $\text{Ti}$ -Gehalt der Wolframite kommt den Sättigungskonzentrationen von  $\text{TiO}_2$  in  $\text{Fe}$ - und  $\text{MnWO}_4$  sehr nahe, während der  $\text{Sc}$ -Gehalt wahrscheinlich viel geringer als für  $\text{ScNbO}_4$  möglich ist. Dementsprechend müssen ebenfalls die Lösungen für in Wolframit gelöstes  $\text{TiO}_2$  relativ gesättigt und für in Wolframit gelöstes  $\text{ScNbO}_4$  relativ ungesättigt sein. Die Gehalte der Wolframite an  $\text{Nb}$  kommen bei tiefer temperierten Wolframiten ihren möglichen Sättigungskonzentrationen an  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{NbO}_4$  recht nahe, während um  $650^\circ\text{C}$  die möglichen Mischungsbereiche rasch größer werden und dann in der Natur bei weitem nicht mehr ausgefüllt sind. Die  $\text{Nb}$ -Gehalte der Lösungen erreichen also mit sinkender Temperatur bereits im pegmatitischen Bereich annähernd ihre Sättigungskonzentrationen für in Wolframit gelöstes  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{NbO}_4$ .

#### Literatur

<sup>1</sup> ANGELELLI, V.: Sammartinite, a new zinc tungstate from Argentina. *Notulae Naturae Acad. Nat. Sci. Philad.* **205**, 1—7 (1948). — <sup>2</sup> BEARTH, P.: Über Alkaligesteine aus NO-



Grönland. Schweiz. mineral. u. petrogr. Mitt. **36**, 614—617 (1956). — <sup>3</sup> BOLDUAN, H.: Gene-tische Untersuchung der Wolframitlagerstätte Pechtelsgrün/V. unter besonderer Berücksich-tigung der Verteilung des  $H/F$ -Koeffizienten und der Spurenelemente Nb und Ta im Wolfra-mit. Freiburger Forschungshefte C 10, 1954, S. 44—61. — <sup>4</sup> BRANDT, K.: X-ray-studies on  $ABO_4$  compounds of rutile type and  $AB_2O_6$  compounds of columbite type. Ark. Kemi (Stockh.) A **17**, Nr 15 (1944). — <sup>5</sup> BROCH, E.: Untersuchungen über Kristallstrukturen des Wolframit-typus und des Scheelittypus. Skr. Norske Videns. Akad., Math.-Nat. Kl. 1929, Nr 8. — <sup>6</sup> DIHLSTRÖM, K.: Über den Bau des wahren  $Sb_2O_6$  und des damit isomorphen Stibiotantalites  $SbTaO_4$ . Z. anorg. Chem. **239**, 57—64 (1938). — <sup>7</sup> DITTMANN, A.: Über die durch Zinnerz-pneumatolyse aus Granit entstandenen Umwandlungsgesteine. Diss. Heidelberg 1909. — <sup>8</sup> DUNN, J.: Tin-tungsten mineralisation at Mawchi, Karenni-states, Burma. Rec. Geol. Surv. India **73**, part 2, 209—246 (1938). — <sup>9</sup> EBERHARD, O.: Über die weite Verbreitung des Sc auf der Erde. S.-B. Berl. Akad. Wiss. **1908**, 851; **1910**, 404. — <sup>10</sup> GANETT, R.: Experi-ments relating to the enrichment of tungsten ore. Econ. Geol. **1919**, 70—71. — <sup>11</sup> GOLD-SCHMIDT, V.M.: Geochemistry, Oxford 1954. — <sup>12</sup> HUNSINGER, W.: Thermoelektrische Tem-peraturmeßeinrichtung für hohe Genauigkeitsanforderungen, insbesondere für thermische Analysen. Metallkunde **44**, 261—264 (1953). — <sup>13</sup> KEELING, R.: The structure of  $NiWO_4$ . Acta crystallogr. **10**, 209—223 (1957). — <sup>14</sup> KERR, P.: Tungsten-bearing manganese deposits at Golconda, Nevada. Bull. geol. Soc. Amer. **51**, 1378 (1940). — <sup>15</sup> KHASIN, P.: Über die zonale Verteilung der isomorphen Serie Ferberit-Hübnerit in den Wolframitvorkommen. Ref. Zbl. Mineral. **1953 II**, 423. — <sup>16</sup> KIRCHHEIMER, F.: Bericht über das Vorkommen von Uran in Baden-Württemberg. Abh. geol. Landesanst. Baden-Württemberg **2**, 1—117 (1957). — <sup>17</sup> KULLERUD, G.: The  $FeS-ZnS$ -system, a geol. thermometer. Norsk. geol. Tidsskr. **32**, 61—147 (1953). — <sup>18</sup> LI, K., and C. WANG: Tungsten. Amer. chem. Soc. Mono-graph, Ser. Nr 130. — <sup>19</sup> LEUTWEIN, F.: (a) Über die Zinn-Wolframprovinz des Erzgebirges. Freiburger Forschungshefte C 3, 1952, S. 7. — (b) Die Wolframitgruppe, mineralogisch-lagerstättenkundliche Untersuchungen. Freiburger Forschungshefte C 3, 1952, S. 8—19. — <sup>20</sup> NELSON, J., and J. MCKEE: Cerium tungstate as a semi-conductor. Nature (Lond.) **158**, 753—754 (1946). — <sup>21</sup> NEUHAUS, A.: Partiiell-isomorphe Mischbarkeit insbesondere am Bei-spiel der Mischpartner  $NaF-Na_7U_2O_{12}$ . Fortschr. Mineral. **35**, 151—154 (1958). — <sup>22</sup> OELS-NER, O.: (a) Über erzgebirgische Wolframite. 20. Ber. Freiburger Geol. Ges. 1944, S. 44—49. — (b) Die pegmatitisch-pneumatolytischen Lagerstätten des Erzgebirges mit Ausnahme der Kontaktlagerstätten. Freiburger Forschungshefte C 9, 1952, S. 3—80. — <sup>23</sup> RAMDOHR, P.: (a) Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin 1955. — (b) KLOCKMANNs Lehrbuch der Mineralogie. Stuttgart 1954. — (c) Orientierte Aufwachsung von Scheelit auf Wolframit. Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. **7**, 105—109 (1949). — <sup>24</sup> REDINHA, J.: Beitrag zur Geo-chemie der portugiesischen Wolframite. Ref. Zbl. Mineral. **1954 II**, 343. — <sup>25</sup> SCHRÖCKE, H.: (a) Zur Paragenese erzgebirgischer Zinnerz-lagerstätten. Neues Jb. Mineral., Abh. **87**, 33—109 (1957). — (b) Zur Geochemie erzgebirgischer Zinnerz-lagerstätten. Neues Jb. Mineral., Abh. **87**, 416—456 (1955). — (c) Präzisionsgitterkonstantenbestimmung von  $SnO_2$ . Neues Jb. Mineral., Mh. **97**—103 (1959). — (d) Zur Ermittlung von Entmischungsgleichgewichten. Neues Jb. Mineral., Mh. **67**—69 (1958). — (e) Über heterotype Mischkristalle. Neues Jb. Mineral., Mh. **234**—236 (1959). — (f) Phasenumwandlungen höherer Ordnung in Mischphasen. Neues Jb. Mineral., Mh. (im Druck). — <sup>26</sup> SEIFERT, H.: Geologische Thermometer. Fortschr. Mineral. **14**, 167—291 (1930). — <sup>27</sup> SILLEN, L., u. K. LUNDBERG:  $La_2MoO_6$ , ein Lanthanum-oxymolybdat mit Schichtenstruktur. Z. anorg. allg. Chem. **252**, 2—8 (1934). — <sup>28</sup> STRUNZ, H.: Mineralogische Tabellen. Leipzig 1957. — <sup>29</sup> STURDIVANT, J., and L. PAULING: The crystal structure of brookite. Z. Kristallogr. **68**, 239—256 (1928). — <sup>30</sup> STURDIVANT, J.: The crystal structure of columbite. Z. Kristallogr. **75**, 88—108 (1930). — <sup>31</sup> TUTTLE, O., and W. TWEN-HOFEL: Effect of temperature on lineage structure in some synthetic crystals. Amer. Mineralo-gist **31**, 569—573 (1946). — <sup>32</sup> WAHLER, W.: Über die in Kristallen eingeschlossenen Flüssig-keiten und Gase. Geochim. Acta **9**, 105—135 (1956).

Dr. HELMUT SCHRÖCKE,

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Heidelberg, Hauptstraße 47—49



# Principles of Geodynamics

By ADRIAN E. SCHEIDEGGER, Ph. D. (Toronto); Dipl. Phys. ETH (Zürich), Research Associate Imperial Oil Limited, Calgary, Alberta, Canada

Mit 86 Abbildungen. XI, 280 Seiten Gr.-8°. 1958. In englischer Sprache.  
Ganzleinen DM 49,60

## AUS DEN BESPRECHUNGEN

„... Zur Übersicht über die bisherigen Annahmen und Erkenntnisse über das Objekt, mit dem es die Geodynamik zu tun hat, wird einleitend ein Überblick über die physio-graphischen und geologischen Angaben, die die Erde und besonders die Erdkruste und ihre Änderungen im Laufe der Zeit betreffen, und eine Zusammenfassung der gravimetrischen, seismischen, thermischen, magnetischen und geochemischen Angaben und Erkenntnisse über die Erde und den Aufbau der Erde gegeben. Nach einer zusammenfassenden Darstellung der Probleme und Lösungen, die mit der theoretischen Behandlung von kontinuierlichen und diskontinuierlichen Deformationen zusammenhängen und der dabei vorhandenen Schwierigkeiten wird das Grundproblem der Geodynamik, die Anwendung auf die Bestimmung der Deformationen in der Erde und an ihrer Oberfläche entwickelt, wobei nach drei Zeitabstufungen das verschiedene rheologische Verhalten des Materials der Erdkruste und des Erdmantels unter der Wirkung eines Stress von kurzer Dauer (bis zu 4 Stunden), von mittlerer Dauer (von 4 Stunden bis 15000 Jahren) und von langer Dauer (länger als 15000 Jahre) unterschieden wird, was in der Anwendung auf verschiedene Erscheinungsformen grundsätzlich zu berücksichtigen ist.

Es werden dann als Wirkung der Rotation der Erde die Figur der Erde, die Polfluchtkraft, die Stabilität der Rotationsachse der Erde, die Polwanderung, Gezeitenkräfte und Corioliskraft und ferner in Anwendung der allgemeinen theoretischen Überlegungen auf einzelne Probleme die Entstehung der Erde und des Mondes, Entwicklung der Kontinente und Ozeane, Orogenese, Kontinentalverschiebung, Verwerfung und Faltung, die Entstehung von Erdbeben, die Entstehung von Meteorkratern, Boudinage, Dome, Vulkane und postglaziale Hebungen behandelt. Die Darstellung dieser Probleme, die bei jedem einzelnen Problem von einer knappen, aber sehr klaren Entwicklung der theoretischen Ansätze und der daraus abgeleiteten Folgerungen ausgeht und dann die aus verschiedenen Theorien gefolgerten Ergebnisse kritisch prüft und vergleicht, ist außerordentlich anregend und ansprechend. Dieses ungewöhnlich inhaltsreiche Buch vermittelt nicht nur einen großen wissenschaftlichen Gewinn und einen schönen Einblick in den heutigen Stand eines schwierigen und komplizierten Wissensgebietes, es ist für den interessierten Leser auch eine genußreiche Lektüre. Das Werk verdient daher größte Beachtung.“

*Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*

**SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG**

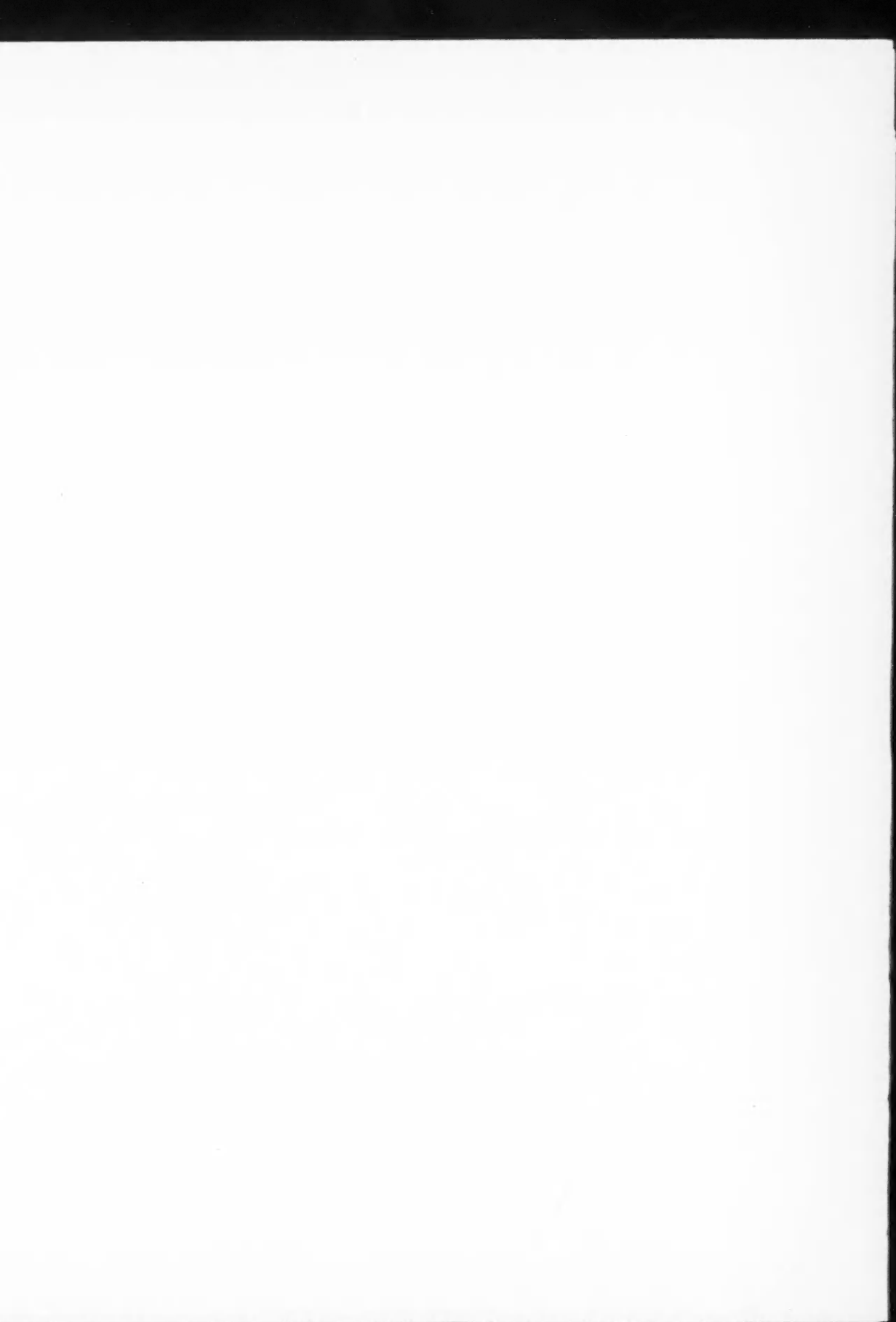
NIEMANN, H., Untersuchungen am Grauen Salzton der Grube „Königshall-Hindenburg“, Reyershausen bei Göttingen. Mit 7 Textabbildungen . . . . .	137
SCHRÖCKE, H., Isomorphiebeziehungen in der Wolframitgruppe. Mit 18 Textabbildungen . . . . .	166

---

### Hinweise für Autoren

Es wird gebeten, bei der Abfassung der Manuskripte folgendes zu beachten:

1. Ausführung der Arbeiten, die in Deutsch, Englisch oder Französisch abgefaßt sein können, in Maschinenschrift auf einseitig beschriebenen Blättern.
2. Voranstellungen einer kurzen Zusammenfassung des Inhalts *vor* dem Text, bzw. Inhaltsübersicht mit Seitenangabe.
3. Angabe von Ursprungsort und Abschlußdatum.
4. Es ist notwendig, den vollen ausgeschriebenen Vornamen des Verfassers anzugeben.
5. Fußnoten sind laufend durch die ganze Arbeit durchzunummerieren.
6. Literaturangaben, die nur im Text berücksichtigte Arbeiten enthalten dürfen, erfolgen mit vollständigem Titel der Arbeit, Zeitschriftentitel, Band-, Seiten- und Jahreszahl. Bücher müssen mit vollem Titel, Auflage, Ort, Verlag und Jahr zitiert werden. Die Literaturangaben sind am Schluß der Arbeit nach den Autorennamen *alphabetisch* anzuordnen.
7. Zeichen für Maßeinheiten, Konstanten, Formelzeichen, Abkürzungen usw. sind in Übereinstimmung mit dem Gmelinschen Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., zu bringen.
8. Die Beschriftung der Abbildungsvorlagen wird lediglich mit Bleistift erbeten; erläutender Text dazu ist gesondert beizufügen. Angabe einer kurzen, klaren *Unterschrift* für jede Abbildung erbeten.
9. Besondere Hervorhebungen im laufenden Text erfolgen durch *Kursivsatz* und sind im Manuskript durch *Unterstreichen* der betreffenden Wörter zu bezeichnen.
10. Für Kleindruck vorgesehene Stellen sind am Rande des Manuskriptes durch einen vertikalen Strich unter Beifügung des kleinen Buchstabens p zu kennzeichnen.
11. Autoren-Namen werden in Kapitälchen (MEIER) gesetzt und sind im Manuskript mit Großbuchstaben zu schreiben.





*Postverlagsort Berlin*

# BEITRÄGE ZUR MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE

UNTER MITWIRKUNG VON

TOM. F. W. BARTH  
OSLO

W. v. ENGELHARDT  
TÜBINGEN

P. ESKOLA  
HELSINKI

HERAUSGEGEBEN VON

C. W. CORRENS  
GÖTTINGEN

7. BAND, 4. HEFT

MIT 38 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 20. JUNI 1960)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN • GÖTTINGEN • HEIDELBERG

1960

*Preis DM 27,80*

## Beiträge zur Mineralogie und Petrographie

Begründet und herausgegeben 1947 von O. H. ERDMANNSDÖRFFER unter Mitwirkung von C. W. CORRENS und H. STEINMETZ als „Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“. Ab Band 1 Heft 2/3 herausgegeben von O. H. ERDMANNSDÖRFFER unter Mitwirkung von C. W. CORRENS, F. K. DRESCHER-KADEN u. H. STEINMETZ.

Redaktion ab Band 4 Heft 5 (1955): C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN, D. HOENES u. H. STEINMETZ; für Band 5 Heft 1: C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN u. H. STEINMETZ; für Band 5 Hefte 2—4: C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN, W. v. ENGELHARDT u. H. STEINMETZ.

Ab Band 6 „Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“, Berlin, Springer

Die „Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“ erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden vereinigt werden, und sind durch die Buchhandlungen zu beziehen.

Von jeder Arbeit werden 50 Sonderdrucke unentgeltlich geliefert, weitere gegen entsprechende Berechnung.

Der Autor erhält einen Unkostenersatz von DM 20.— für den 16seitigen Druckbogen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.

Bei Arbeiten aus Instituten ist eine Erklärung des Direktors oder eines Abteilungsleiters beizufügen, daß er mit der Publikation der Arbeit aus dem Institut bzw. der Abteilung einverstanden ist und den Verfasser auf die Aufnahmebedingungen aufmerksam gemacht hat.

Manuskripte und alle redaktionellen Anfragen werden erbeten an:

*Professor Dr. Tom. F. W. Barth, Mineralogisch-Geologisches Museum, Oslo 45 (Norwegen),*  
oder an

*Professor Dr. C. W. Correns, Sedimentpetrographisches Institut der Universität, (20b) Göttingen,*  
*Lotzestraße 13, oder an*

*Professor Dr. W. v. Engelhardt, Mineralogisches Institut der Universität, Tübingen, Wilhelm-*  
*straße 56, oder an*

*Professor Dr. P. Eskola, Mineralogisches Institut der Universität, Helsinki (Finnland)*

### Springer-Verlag

Heidelberg

Neuenheimer Landstr. 28—30  
Fernsprecher 27901

Berlin-Wilmersdorf

Heidelberger Platz 3  
Fernsprecher 830301

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.



Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Tübingen

## Hydrothermale Veränderungen an Sandsteinen am Basalt-Kontakt

Der Kontakt vom Marda-Paß, Provinz Harar, E-Äthiopien

Von

GERMAN MÜLLER

Mit 13 Textabbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1960)

Inhaltsübersicht	Seite
Zusammenfassung . . . . .	207
Einführung . . . . .	208
A. Geographische und geologische Verhältnisse . . . . .	208
B. Das Profil am Marda-Paß . . . . .	209
I. Aufschlußbeschreibung . . . . .	209
II. Mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen . . . . .	211
1. Der Basalt . . . . .	211
2. Die Tuffe . . . . .	213
3. Die Sandsteinschollen im Basalt . . . . .	214
4. Der säulig abgesonderte Sandstein . . . . .	215
5. Der Sandstein unterhalb des Basalts . . . . .	217
6. Der quarzitisches Sandsteinhorizont im Sandstein unterhalb des Basalts . . . . .	217
C. Die unveränderten Gesteine . . . . .	220
I. Der Basalt . . . . .	220
II. Der Kreide-Sandstein . . . . .	221
D. Die mechanischen, physikalisch-chemischen und chemischen Vorgänge in den Sandsteinen nach der Kontakteinwirkung . . . . .	221
I. Die Temperaturen im Kontaktbereich . . . . .	222
II. Die Wärmeverteilung in den Sandsteinen . . . . .	223
III. Die Druckverhältnisse im Kontaktbereich . . . . .	225
IV. Mechanische Veränderungen durch Druck und Temperatur . . . . .	226
V. Die Lösungsvorgänge . . . . .	227
VI. Die Alunit-Bildung . . . . .	228
Literatur . . . . .	230

### Zusammenfassung

Kretazische Sandsteine E-Äthiopiens wurden durch horizontale, bereits stark abgekühlte Basalt-Einschübe hydrothermal verändert. Das Porenwasser der Sandsteine konnte bei der Erhitzung durch die basaltische Schmelze nur z. T. entweichen und wurde so zum Träger der mechanischen, physikalisch-chemischen und chemischen Veränderungen in den Sandsteinen.

Durch teilweise Auflösung des detritären Quarzes und Neukristallisation entstanden folgende  $\text{SiO}_2$ -Varietäten:

Hoch-Cristobalit mit hohem Ordnungsgrad,  
Tief-Cristobalit mit starker Fehlordnung,  
Lussatit mit starker Fehlordnung,  
Chalcedon,  
Quarzin,  
 $\beta$ -Quarz,  
Opal.

Hochthermale Kontaktminerale (Cordierit, Sillimanit, Mullit) wurden nicht beobachtet.

Durch Sulfatareneinwirkung wurde der in den unveränderten Sandsteinen vorhandene Illit- und Feldspatanteil vollständig in

Alunit,  
Montmorillonit,  
 $\text{SiO}_2$ ,  
(? Kaolonit ?)

umgewandelt.

Der Basalt zeigt nur geringfügige Veränderungen durch Aufnahme von Einzel-Quarzkörnern aus dem Sandstein. Um die Quarzkörner entstand durch Reaktion mit der Schmelze eine Glas- und Pyroxenzone.

### Einführung

Mineralneu- und -umbildungen und Gefügeveränderungen an Sandsteinen durch Berührung mit vulkanischen Schmelzen sind seit langem bekannt und von zahlreichen Autoren (z. B. KORITNIG<sup>17,18</sup>, PODDAR<sup>25</sup>, RAMDOHR<sup>26,27</sup>, SITTE<sup>31</sup>) beschrieben worden. Das in Mitteleuropa wohl bekannteste Beispiel sind die Kontakterscheinungen an den Sandsteinen und Basalten der Blauen Kuppe bei Eschwege.

Bei Explorationsarbeiten im Hochland von Harar (E-Äthiopien) wurden an der Straße Harar-Dschigdschiga auf dem Marda-Paß horizontale Basalt- und Tuffeinschübe in den dort anstehenden Kreide-Sandsteinen beobachtet.

Die Kontaktbildungen weichen stark von den bisher bekannten Vorkommen ab.

### A. Geographische und geologische Verhältnisse

Das Hochland von Harar im nördlichen Teil der gleichnamigen Provinz bildet die südliche Umrandung des abessinischen Grabenbruches (Graben von Afar).

Am geologischen Aufbau des Gebietes sind metamorphe Gesteine und Granite des „Grundgebirges“, Sandsteine der Trias (bis ? Lias), Mergel und Kalke des Juras, Sandsteine der Unter-Kreide und mächtige basaltische Deckenergüsse (Trapp-Serien) der jüngeren Kreide und des Tertiärs beteiligt.

Zwischen dem Fafan-Fluß im W und dem Dscherer im E erstreckt sich ein NNW-SSE verlaufender Gebirgszug (Abb. 1). Die Straße Harar-Dschigdschiga quert diesen Gebirgszug zwischen dem Gali- und Marda-Berg im sog. Marda-Paß.

Die Tektonik des Gebietes wird durch den Graben von Afar bestimmt. Zwischen Marda-Paß und Dschigdschiga verläuft eine NNW—SSE-, also rotmeerisch streichende Verwerfung (GORTANI u. BIANCHI<sup>13</sup>). Im Gebiet des Marda-Passes konnte vom Verf. ein etwa 500 m breiter und mindestens 5 km langer (der Weiterverlauf nach S wurde nicht verfolgt) Grabenbruch gefunden werden, dessen Randverwerfungen 335° bzw. 325° streichen. Die Absenkung beträgt mindestens 200 m. In diesem ebenfalls rotmeerisch streichenden Graben treten Sandsteine und Konglomerate der Kreide und Eruptiva der Trappserien auf, wobei die Vulkanite — basaltische Laven und Tuffe — z. T.  $\pm$  horizontal in die Sandsteine eingedrungen sind und diese charakteristisch verändert haben.

## B. Das Profil am Marda-Paß

### I. Aufschlußbeschreibung

Am höchsten Punkt der Straße zwischen dem Gali- und Marda-Berg, auf der Südseite der Straße, erhebt sich ein 24 m hoher Hügel (Abb. 2, Pfeil, „säuliger Kreidesandstein“) mit folgendem Gesteinsaufbau (Abb. 3) von oben nach unten: 24,0—13,5 m.

Mittel- bis Grobsandstein, stellenweise stark feinkiesig bis konglomeratisch; mittel- bis graubraun, hart und fest; stark porös.

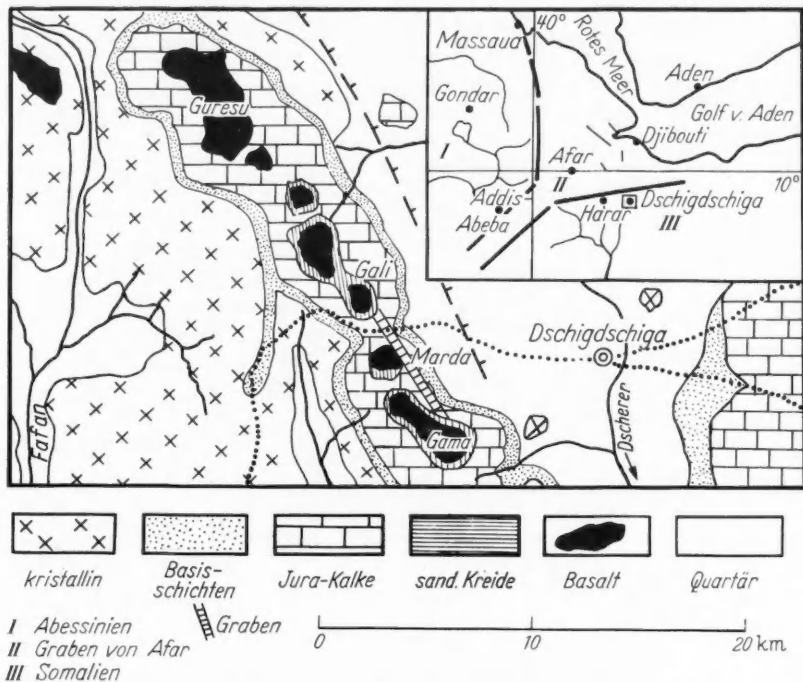


Abb. 1. Geologische Karte des Gebietes zwischen Dschigdschiga und dem Fanfan-Fluß (nach GORTANI u. BIANCHI<sup>13</sup> und eigenen Aufnahmen)

Der Sandstein zeigt vorherrschend säulige Absonderung (Abb. 4 und 5), die einzelnen polygonalen Säulen sind bis 2,0 m lang bei einem Durchmesser von 3—12 cm.

Der Säulenquerschnitt ist meist regelmäßig sechseckig. Bei kleinem Säulendurchmesser liegt die „mittlere Seitenzahl“ (BRINKMANN<sup>3</sup>) bei 6, bei größerem Durchmesser ist dieser Wert kleiner; Säulen mit fünfseitigem Querschnitt sind hier weit häufiger.

Die Säulen sind subparallel zu größeren, oft viele Hunderte von Einzelsäulen umfassenden Aggregaten angeordnet, wobei innerhalb eines Säulenaggregates der Durchmesser der Einzelsäulen sich kaum verändert.

Schichtung ist z. T. noch deutlich erkennbar nach Konglomeratlagen. Das Einfallen dieser Lagen beträgt 20—30°. Die Absonderungsfugen der Sandsteinsäulen durchsetzen diese Schichtung.

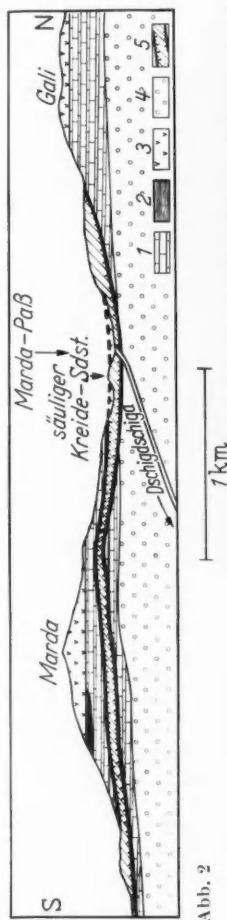


Abb. 2

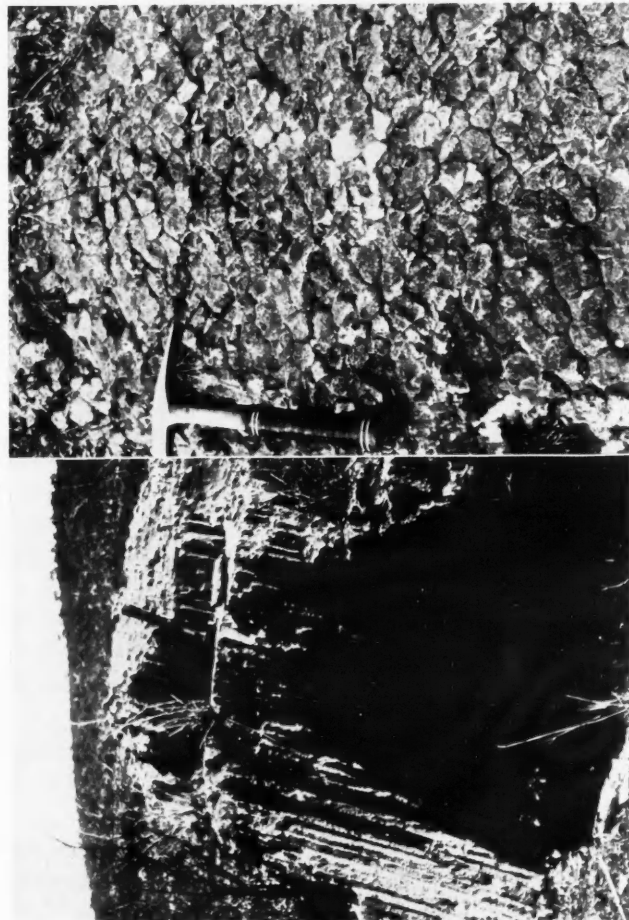


Abb. 4

Abb. 5

Abb. 2. Geologische Verhältnisse am Marda-Paß (aus Photographien ungezeichnet). Nicht überhöht. Zeichenerklärung: 1 Jura-Kalke, 2 Kreide-Sandstein, 3 Deckenbasalte, 4 quartäre Schotter, 5 Graben-Zone

Abb. 4. Säulig abgesonderter Sandstein. Säulendurchmesser 4 cm

Abb. 5. Säulig abgesonderter Sandstein. Aufsicht. Säulendurchmesser 4 cm, „mittlere Seitenzahl“ ~ 6

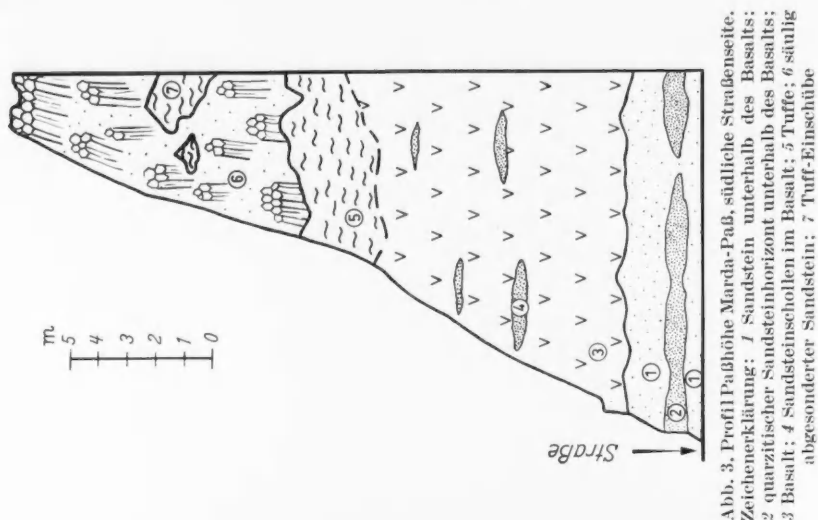


Abb. 3. Profil Paßhöhe Marda-Paß, südliche Straßenseite. Zeichenerklärung: 1 Sandstein unterhalb des Basalts; 2 quarzitischer Sandsteinhorizont unterhalb des Basalts; 3 Basalt; 4 Sandsteinschollen im Basalt; 5 Tuffe; 6 säulig abgesonderter Sandstein; 7 Tuff-Einschlüsse

Im Sandsteinkomplex treten mehrere, unregelmäßig begrenzte Tuff-Einschübe auf. Am unmittelbaren Kontakt mit dem Tuff zeigen die Sandsteinsäulen grobsäulige Ausbildung; die Säulenachse steht senkrecht zur äußeren Begrenzung der Tuff-Einschübe.

In den obersten 2,0 m treten vereinzelt mittelgraue, quarzitisches Linsen (max.  $0,2 \times 0,05$  m) auf.

13,5—3,0 m.

Basalt, grauschwarz, dicht.

Im Basalt: Sandsteinschollen, bis 2,0 m lang und etwa 0,3—0,5 m dick, aus Grobsandstein, mittelgrau; hart, porös, nicht absandend.

Im Grenzbereich Sandsteinschollen—Basalt ist der Basalt schwach blasig ausgebildet. Die (mineralisierten) Blasenräume sind bis 0,3 m in den Basalt hinein anzutreffen. Die blasige Ausbildung wurde nicht am Kontakt zu den unterlagernden Sandsteinen beobachtet.

3,0—0,0 m.

Mittel-bis Grobsandstein mit Feinkiesanteil, weißlichgrau und ockerbraun, vereinzelt rotbraun; Farbverteilung schlierig. Stark bröckelig und absandend.

Im Sandstein: Zwischen 1,3—0,5 m Quarzit, grauschwarz und violettrot, mit glänzender, glasähnlicher Oberfläche. Sehr hart und fest.

Die horizontale Lage durchsetzt die Schichtung und keilt nach 8,0 m verfolgbare Länge aus, um nach 0,5 m im gleichen Niveau wieder einzusetzen.

Das Hangende und Liegende des Profils ist nicht aufgeschlossen. Unmittelbar westlich der Paßhöhe, 2,5 m unterhalb des tiefsten Profilverteiles, steht jedoch bereits wieder Basalt an, der somit die Unterlagerung der untersten, im Profil aufgeschlossenen Sandsteine bildet.

Im Hangenden dürfte die Grenze zu den die Sandsteine der Unterkreide überlagernden Deckenbasalten ebenfalls sehr nahe zu suchen sein. Aus den Lagerungsverhältnissen im Grabenbereich errechnet sich ein Abstand von 3—5 m oberhalb des im Profil aufgeschlossenen säuligen Sandsteins.

## II. Mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen \*

### 1. Der Basalt

*Hauptbestandteile:* Plagioklas,  $An_{50-60}$  (Labradorit), leistenförmig, mittlere Länge 0,15 mm, max. bis 1,0 mm; polysynthetisch nach dem Albitgesetz verzwillingt. Unverzwillingte Individuen zeigen meist starken Zonarbau.

Monokliner Pyroxen, hypidiomorph bis körnig,  $\varnothing$  0,01—0,02 mm, farblos bis schwach grünlich gefärbt, kein Pleochroismus. Auslöschungsschiefe  $Z/c = 38$  bis  $44^\circ =$  diopsidischer Augit.

\* Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit dem Zählrohrsgoniometer (Philips) durchgeführt. Die relativen Mengenangaben ergeben sich aus dem optischen und röntgenographischen Befund. Es bedeuten

Hauptbestandteil:  $> 25\%$   
Nebenbestandteil:  $25-5\%$   
Untergeordnet:  $< 5\%$ .

Treten mehrere Mineralien in einer dieser Kategorien auf, so sind sie in abnehmender Reihenfolge angeordnet.

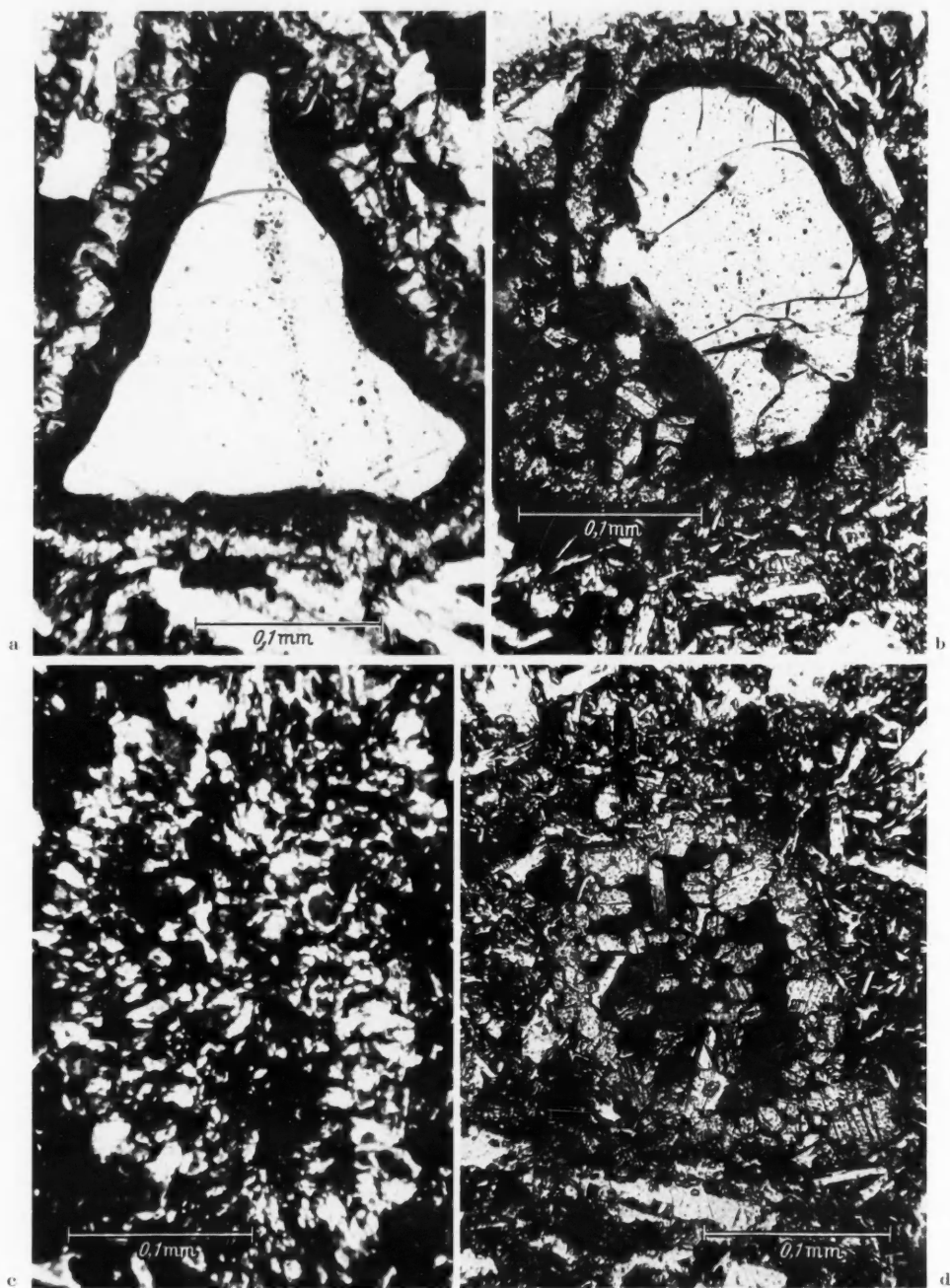


Abb. 6a—d. Quarzeinschlüsse im Basalt. a—b Stark korrodierter und mechanisch beanspruchter Quarz mit Glas- und Pyroxenzone. c Völlige Umwandlung in Pyroxen ( $\times$  Nicols), d völlige Umwandlung in Glas + Pyroxen

*Nebenbestandteil:* Olivin, Mg-reich, hypidiomorph—idiomorph, farblos.  $\varnothing$  0,05 bis 0,1 mm. Verschieden stark, stellenweise völlig, in gelblichgrünen, faserigen Serpentin und körnigen Kalzit umgewandelt.



*Untergeordnet:* Opakes Erz (hauptsächlich Magnetit).

*Einschlüsse:* Quarz, 0,15—0,3 mm große Einzelkörner, von unregelmäßigen Rissen durchsetzt, magmatisch stark korrodiert. Optischer Charakter häufig zweiachsig negativ, Achsenwinkel  $2 V_z$  bis  $22^\circ$ .

Die Quarzkörner werden von einem hell- bis mittelbraunen isotropen Glassaum von 0,01—0,02 mm Dicke umgeben, auf den eine Zone von farblosem, radialgestelltem diopsidischem Augit folgt (Abb. 6). Die Augite sind häufig in den Glassaum hineingewachsen und dann meist idiomorph ausgebildet. Die Dicke der Pyroxenzone hängt vom Resorptionsgrad des Quarzes ab. Häufig ist der Quarz völlig in Pyroxen umgewandelt worden (Abb. 6c) und nur die Form der Pyroxenaggregate deutet noch auf den ehemaligen Quarzeinschluß hin.

Selten wird die gesamte Innenzone des völlig umgewandelten Quarzeinschlusses von isotropem Glas und Pyroxen eingenommen (Abb. 6d).

*Gefüge:* holokristallin, intersertal bis intergranular. In der Umgebung der Sandsteinschollen amygdaloidal. Die Hohlräume sind durchweg mit Kalzit erfüllt.

*Gesteinsbezeichnung:* Quarzführender Olivinbasalt.

**Die Quarzeinschlüsse.** Einschlüsse von Quarzkörnern in Basalten und die Reaktionsprodukte des Quarzes mit dem basaltischen Magma sind bereits gegen Ende des vergangenen Jahrhunderts von DANNENBERG<sup>5</sup> an Gesteinen des Ölbergs im Siebengebirge eingehend untersucht worden. Vom unveränderten Basalt in Richtung auf den Quarzeinschluß beobachtete DANNENBERG eine „normale“ Zonenfolge, die jedoch häufig nur verkümmert vorliegen kann:

#### Basalt

- a) Größenzunahme der Grundmassefeldspate;
- b) radialgestellter Augit;
- c) fächerförmige Feldspatbündel mit höherer Azidität als die Grundmassefeldspate;
- d) Augit;
- e) hellgelbes Glas.

#### Quarzkorn

Beim Basalt des Marda-Passes konnten nur die Zonen b und e in allen untersuchten Proben beobachtet werden.

CORRENS<sup>4</sup> deutet die Pyroxen- und Glassäume an Sandstein- oder Quarzeinschlüssen im Basalt mit der Verschiebung der Ausscheidungsfolge Olivin—Pyroxen in Richtung Pyroxen. Durch die örtliche starke Abkühlung entsteht Glas.

## 2. Die Tuffe

- a) Mikroskopische Untersuchung.

Der Tuff besteht aus feinstkörnigen, gelb- bis rotbraunen isotropen Glasaggregaten ohne typische Struktur. Die Einzelkörner sind infolge der Pigmentierung trübe und nahezu opak. Vereinzelt, stellenweise angereichert, treten bis 1 mm große, mäßig gerundete Quarze auf, die keinerlei Korrosionserscheinungen oder Weiterwachstum zeigen.

Die Lichtbrechung des Glases beträgt 1,56.

b) Röntgenographische Analyse.

aa) Braunrotes Tuffmaterial.

Sehr hoher Untergrundeffekt. Der gesamte kristallisierte Anteil beträgt etwa 15%. Davon

Hauptbestandteil: Hämatit.

Nebenbestandteil: Kaolinit, gut kristallisiert.

Untergeordnet: Quarz.

bb) Braungelbes Tuffmaterial.

Hoher Untergrundeffekt. Der kristalline Anteil beträgt etwa 25%. Davon Hauptbestandteile: Quarz, Kaolinit, gut kristallisiert.

Nebenbestandteil: Goethit.

Untergeordnet: Hämatit.

Der Unterschied in der verschiedenen Färbung der Tuffe besteht hiernach im Vorherrschen des Goethits im braungelben und des Hämatits im braunroten Material.

Im Gegensatz zu den Quarzeinschlüssen im Basalt zeigt der Quarz in den Tuffen keinerlei Anzeichen einer Reaktion mit dem Tuff.

### 3. Die Sandsteinschollen im Basalt

a) Mikroskopische Untersuchung.

Mäßig gerundeter Quarz, z. T. stark undulös auslöschend, Korngröße 0,3 bis 1,2 mm, ist einziger detritärer Bestandteil. Die Quarze, mit z. T. starken Korrosionserscheinungen, liegen, meist ohne sich gegenseitig zu berühren, in einer bräunlich gefärbten mikro- bis kryptokristallinen „Grundmasse“ aus Cristobalit. Die Struktur der „Grundmasse“ ist narbig-rissig. Bei starker Vergrößerung und bei seitlichem Lichteinfall ist zu erkennen, daß die narbige Struktur durch zahllose, unregelmäßige Risse hervorgerufen wird, die sich durch die bei der Umwandlung Hoch-Tief-Cristobalit auftretenden Volumenverminderung erklären lassen (s. S. 218).

Es kann daher mit Sicherheit angenommen werden, daß der nunmehr vorliegende Tief-Cristobalit als Hoch-Cristobalit auskristallisierte.

Die Cristobalit-„Grundmasse“ zeigt häufig schichtigen Lagenbau (Abb. 7) und ist bei x Nicols quasi-isotrop. Bei stärkster Vergrößerung erkennt man an dünneren Randpartien des Schliffes zahllose, regellos verteilte Kristallite mit einer Teilchengröße um und unter  $1\mu$  mit äußerst schwachen Anisotropie-Effekten (blaßgraue Interferenzfarben). Die geringe Teilchengröße und die regellose Verteilung bedingt die statistische Isotropie der „Grundmasse“.

Gegen offene Porenräume hin ist die „Grundmasse“ durch einen etwa  $10\mu$  dicken, farblosen Saum aus Opal abgegrenzt (Lichtbrechung 1,44—1,45).

b) Röntgenographische Untersuchung.

Hauptbestandteile: Quarz und Tief-Cristobalit.

Untergeordnet: Kaolinit, Montmorillonit, Alunit.

Die Tief-Cristobalit-Reflexe sind scharf ausgebildet und zeigen keine Linienverbreiterung (hoher Ordnungsgrad).

Die Montmorillonit-Reflexe sind diffus. Der Basisabstand beim lufttrockenen Montmorillonit beträgt etwa  $17,5\text{ \AA}$ .

Der Kaolinit ist gut kristallisiert (scharfe Reflexe).

Zur Identifizierung des Alunits wurden die 5 stärksten Reflexe herangezogen. Sie liegen beim Alunit vom Marda-Paß bei

$d$ (in Å)	I
2,952	100
4,870	65
1,894	27
1,470	23
2,220	17

Die Intensitäten wurden aus Zählrohraufnahmen direkt gemessen.

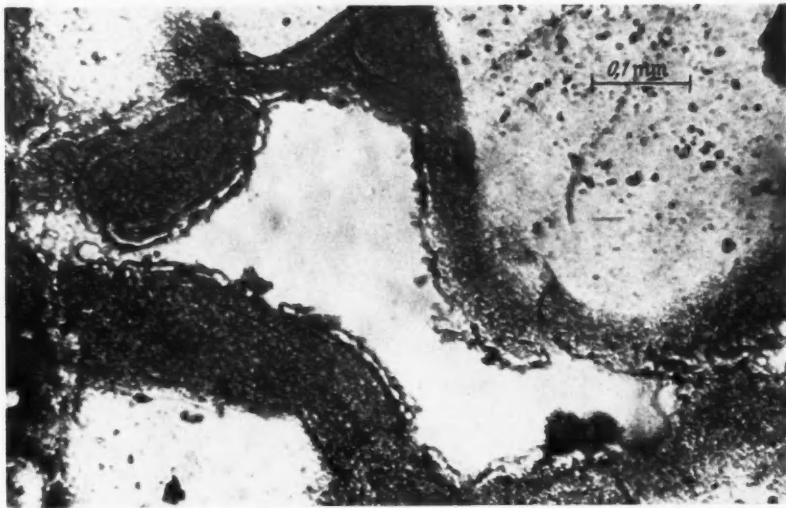


Abb. 7. Sandsteinschollen im Basalt. Die Quarzkörner sind von Cristobalitlegen (primär als Hoch-Cristobalit ausgeschieden) umwachsen. Gegen den offenen Porenraum hin farblose Opal-Lage

Die wichtigsten  $d$ -Werte stimmen grundsätzlich mit den Angaben aus dem Schrifttum (KERR<sup>16</sup>, PABST<sup>22</sup>, ASTM-Kartei) und eigenen Testaufnahmen von Alunit aus Tolfa/Rom überein.

Vom Quarzkorn bis zum Porenraum finden wir folgende „Abfolge“:

- Quarz mit Korrosionserscheinungen;
- Saum aus Tief-Cristobalit (hoher Ordnungsgrad, aus Hoch-Cristobalit hervorgegangen), mit wenig Kaolinit, Montmorillonit und Alunit;
- Opal;
- offener Porenraum.

Porosität\* 14,5%.

Permeabilität: 0,4 millidarcy (mdy).

#### 4. Der säulig abgesonderte Sandstein

##### a) Mikroskopische Untersuchung.

Quarz, meist undulös auslöschend, mittlere Korngröße 0,1—0,5 mm ist außer wenigen Zirkon- und Turmalinkörnern (stark gerundet) einzige mikroskopisch

\* Herrn Dr. H. FÜCHTBAUER, Gewerkschaft Elwerath Hannover, danke ich freundlichst für die Bestimmung der Porosität und Permeabilität.

bestimmbare Komponente. Die relativ gerundeten Quarze mit nur schwachen Auflösungserscheinungen werden von unregelmäßigen, meist zackig begrenzten Säumen (bis 0,1 mm dick), aus weitergewachsenem Quarz umgeben, der stets die gleiche optische Orientierung wie das umwachsene Quarzkorn zeigt.

Die Quarz-Anwachssäume sind schwach bräunlich gefärbt.

„Abfolge“:                    Quarz, schwach korrodiert;  
                                   Quarz-Anwachssaum, orientiert;  
                                   Porenraum.

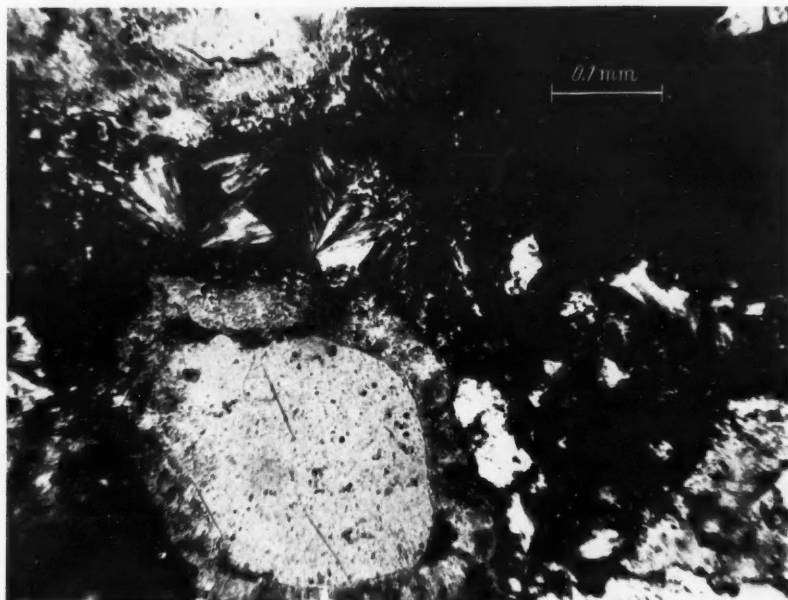


Abb. 8. Quarzitische Linsen im säulig abgesonderten Sandstein. Quarz mit orientierten Anwachsäumen, Zwischenmasse Chalcedon.  $\times$  Nicols

#### b) Röntgenographische Analyse.

Hauptbestandteil: Quarz.

Untergeordnet: Hämatit, Alunit.

Porosität: 26,4%.

Permeabilität: 9400 mdy.

In den im obersten Sandsteinbereich auftretenden quarzitischen Linsen ist der Quarz ebenfalls von gleichorientierten Quarz-Anwachssäumen umgeben, die hier jedoch kaum Färbung zeigen und eine gleichmäßige Begrenzung bei gleichbleibender Saumdicke aufweisen.

Auf den Quarzsaum folgen Chalcedon-Lagen (Abb. 8). In den wenigen Porenräumen bildet eine nur wenige  $\mu$  dicke Quarzinlage den Abschluß zum Porenraum.

„Abfolge“:                    Quarz, schwach korrodiert;  
                                   Quarz-Anwachssaum;  
                                   Chalcedon;  
                                   Quarzin;  
                                   Porenraum.

Röntgenographisch: Hauptbestandteil: Quarz.

Untergeordnet: Kaolinit (scharfe Reflexe) < 1% : Montmorillonit, Alunit.

### 5. Der Sandstein unterhalb des Basalts

#### a) Mikroskopische Untersuchung.

Mittel- bis grobkörniger Quarz, mäßig bis gut gerundet, z. T. undulös auslöschend, mit schwachen Korrosionserscheinungen, ist neben kleinsten Mengen Turmalin und Zirkon einziger mikroskopisch nachweisbarer detritärer Bestandteil.

Die Quarzkörner liegen, mit großem Abstand zu den Nachbarkörnern, in einer mittel- bis dunkelbraunen, bisweilen schwarzbraunen „Grundmasse“, die von zahlreichen helleren Schlieren durchsetzt ist. Die Schlieren werden von einem farblosen, feinkörnigen und relativ hoch lichtbrechenden Mineral aufgebaut, das optisch und röntgenographisch als Alunit bestimmt werden konnte. Der Alunit tritt stets körnig, ganz selten faserig auf. Idiomorphe Ausbildung konnte in keinem Fall beobachtet werden.

Bei  $\times$  Nicols zeigt die braune „Grundmasse“ sehr schwache, punktförmige Anisotropie-Effekte. Die Lichtbrechung liegt bei 1,49, wechselt jedoch in einzelnen Partien stark und erreicht maximal 1,55. Wie die röntgenographische Analyse zeigt, dürfte ein Gemisch aus Tief-Cristobalit mit wenig Montmorillonit und Kaolinit vorliegen.

In stärker verfestigten Sandsteinpartien werden die Quarzkörner von einem Chalcedonsaum umgeben, darauf folgt dann erst die „Grundmasse“.

„Abfolge“: Quarz, schwach korrodiert;  
Chalcedon;  
„Grundmasse“ aus hauptsächlich Tief-Cristobalit;  
Alunit in Schlieren.

Nach dem Dünnschliffbefund kann der Alunit gleichaltrig oder jünger als die „Grundmasse“ sein.

#### b) Röntgenographische Analyse.

Hauptbestandteil: Quarz.

Nebenbestandteile: Tief-Cristobalit, Alunit.

Untergeordnet: Montmorillonit, Kaolinit.

Die Cristobalit-Reflexe sind stark verbreitert und z. T. diffus; nach FLÖRKE<sup>9,10</sup> ein Kriterium für starke Fehlordnung im Gitterbau.

Die Kaolinit-Reflexe sind scharf. Basisabstand beim Montmorillonit: 17,5 Å (lufttrockene Probe).

Porosität: 18,2%.

Permeabilität:  $10^3$  mdy (geschätzt).

### 6. Der quarzitisches Sandsteinhorizont unterhalb des Basalts

#### a) Mikroskopische Untersuchung.

Mittel- bis grobkörniger Quarz, z. T. undulös auslöschend, mäßig bis gut gerundet, ist wiederum einziger detritärer Bestandteil.

Die Quarzkörner — mit Korrosionserscheinungen — werden von einem 5–25  $\mu$  dicken (max. 50  $\mu$ ) isotropen Saum umgeben, der bedeutend niedriger lichtbrechend als der Quarz und die auf den Saum folgenden Chalcedonlagen ist.

Der isotope Saum weist folgende Struktur auf (Abb. 9—12): Halbkreisförmige Risse überlagern sich dachziegelartig. Der Durchmesser dieser kreisförmigen Rißbildungen liegt fast immer zwischen  $4\text{--}6\mu$ . Eine derartige Struktur („Schuppenstruktur“, „Ballenstruktur“) ist für Cristobalit charakteristisch, der primär als Hoch-Cristobalit kristallisierte, zu einem späteren Zeitpunkt jedoch infolge Abkühlung unterhalb seines Stabilitätsbereiches in Tief-Cristobalit umgewandelt wurde. Bei der  $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung des Cristobalits tritt eine mehrprozentige Volumenverminderung ein (FLÖRKE<sup>11</sup>), welche die Ursache für die

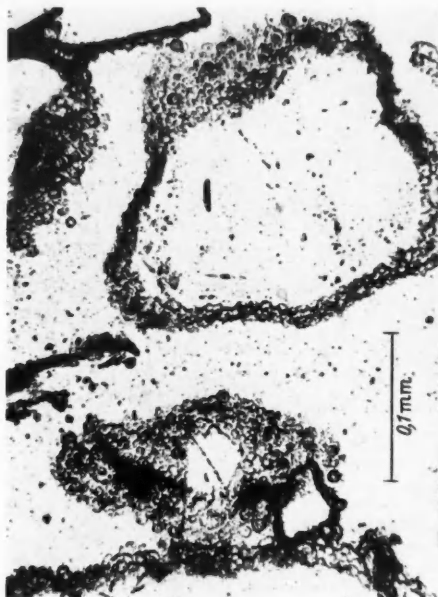


Abb. 9

Abb. 9. Quarzitischer Sandsteinhorizont. Cristobalit mit Schuppenstruktur umgibt die Quarzkörner. Zwischenmasse Chalcedon

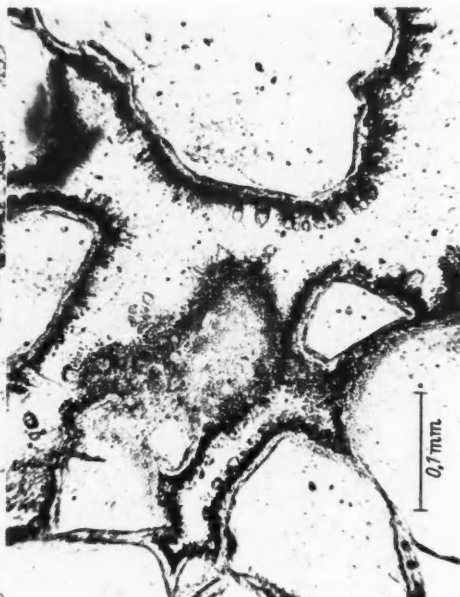


Abb. 10

Abb. 10. Quarzitischer Sandsteinhorizont. Auf den (hier scharf begrenzten) Cristobalitsaum mit Schuppenstruktur folgt ein „Kristallrasen“ aus Cristobalit. Zwischenmasse Chalcedon

Bildung von Kontraktionsrissen ist. Auf Grund der charakteristischen Schuppenstruktur und der niedrigen Lichtbrechung (1,48) müssen wir annehmen, daß es sich bei dem isotropen (statistische Isotropie!) Saum um aus Hoch-Cristobalit hervorgegangenen Tief-Cristobalit handelt.

Auf den Cristobalitsaum (mit Schuppenstruktur) folgen Chalcedonlagen, die in den Abb. 9 und 10 den Raum zwischen den Quarzkörnern völlig ausfüllen. Sehr häufig gehen jedoch diese Chalcedonlagen mit scharfer Grenze in Cristobalit-Chalcedonlagen (= Lussatit) über (Abb. 11). Der Lussatit hat niedrige Licht- und Doppelbrechung (schwache mittelgraue Interferenzfarben). Die Struktur ist feinfaserig, der optische Charakter der Faserzone (+).

Den Abschluß bildet eine quasi-isotrope Füllmasse aus Opal mit einer Lichtbrechung von 1,45—1,46. Einzelne Partien zeigen sehr schwache Anisotropieeffekte. Der Übergang zum Lussatit ist unscharf. Es wird vermutet, daß es sich um Cristobalit-Opal im Sinne von BRAITSC<sup>2</sup> handelt.



„Abfolge“:

- Quarz, schwach korrodiert;
- Tief-Cristobalit mit Schuppenstruktur;
- Chalcedon;
- Lussatit;
- Opal.

Abweichend von dieser „Normalfolge“ wurde in einzelnen Gesteinspartien beobachtet, daß die Cristobalitzone (mit Schuppenstruktur) von einem Saum („Kristallrasen“) umwachsen ist, aus dem zahlreiche, bis  $12\mu$  lange und bis  $5\mu$  dicke, farblose, unregelmäßig-faserige bis hypidiomorphe, seltener idiomorphe Kristalle mit bedeutend niedrigerer Lichtbrechung als der Chalcedon, in den Chalcedon hineingewachsen sind. In Abb. 10 glaubt man bei einzelnen Kristallen die Kombination eines Prismas mit einer Pyramide erkennen zu können. Der Normalenwinkel zwischen „Prisma“ und „Pyramide“ liegt bei  $5^\circ$  unter dem Mikroskop vermessenen Kristallen zwischen  $30^\circ$  und  $35^\circ$ .

Anisotropie-Effekte sind wegen der Unter- und Überlagerung durch Chalcedon im Dünnschliff nicht erkennbar; die Lichtbrechung des „Kristallrasen“ ist  $\pm$  die gleiche wie beim Cristobalit mit Schuppenstruktur. Wir müssen daher annehmen, daß es sich ebenfalls um Cristobalit handelt (wohl primärer Tief-Cristobalit), wenn auch ein derartiges Kristallwachstum beim Cristobalit unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden ist.

In einem Dünnschliff treten bis 0,2 mm große länglichrunde bis spindelförmige Gebilde im Chalcedon auf, die aus Wechsellagerungen von Kalzit und Chalcedon bestehen (Abb. 12).

Maximal wurden 6 Lagen beobachtet:

- Kalzitkern;
- Chalcedonlage;
- Kalzitlage;
- Chalcedonlage;
- Kalzitlage;
- Chalcedon-„Grundmasse“.

Häufig beginnt die Folge auch mit einem Chalcedonkern. Der Chalcedon besteht aus unregelmäßigen, lappigen Lamellen ohne definierte Korngrenzen. Der optische Charakter der Längszone ist (—).

Die einzelnen Kalzitlagen zeigen in sich und untereinander — auch über die sie trennenden Chalcedonlagen hinweg — eine einheitliche optische Orientierung in allen Schnittlagen.

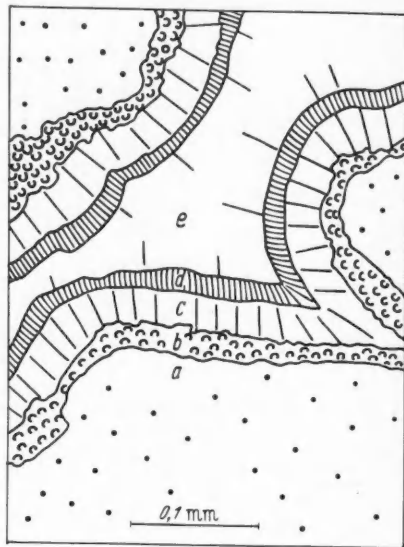


Abb. 11. Quarzitischer Sandsteinhorizont. Vollständige  $\text{SiO}_2$ -„Abfolge“: a Quarz; b Cristobalit mit Schuppenstruktur; c Chalcedon; d Lussatit; e Opal (wahrscheinlich Cristobalit-Opal)

Die Kalzit-Chalcedon-Wechselagerungen möchten wir als rhythmische Ausfällungen deuten. Die einheitliche Orientierung des Kalzits ist sicherlich erst sekundär durch Sammelkristallisation entstanden.

b) Röntgenographische Analyse.

Hauptbestandteil: Quarz.

Nebenbestandteil: Tief-Cristobalit.

Untergordnet: Montmorillonit, Kaolinit, Alunit.

Die Cristobalitreflexe sind stark verbreitert und z. T. diffus, woraus auf hohen Fehl Ordnungsgrad geschlossen werden darf.

Die Kaolinitreflexe sind scharf. Basisabstand beim Montmorillonit: 17 Å.



Abb. 12. Quarzitischer Sandsteinhorizont. Wechselagerung Kalzit-Chalcedon. Der Kalzit zeigt einheitliche optische Orientierung

Eine Entscheidung, ob der röntgenographisch angezeigte hohe Fehl Ordnungsgrad des Cristobalits für Lussatit + Cristobalit mit Schuppenstruktur + Cristobalit-Kristallrasen gilt, oder aber nur für die primären Tief-Cristobalit-modifikationen (was wir für wahrscheinlicher halten), ist nicht möglich. Der Cristobalit mit Schuppenstruktur macht nur etwa 10–15% des gesamten Cristobalitanteils aus und wird so — auch bei scharfen Reflexen — von den breiten, unscharfen Reflexen des fehlgeordneten Tief-Cristobalits überdeckt werden müssen.

Porosität: 6,3%.

Permeabilität: < 0,1 mdy.

### C. Die unveränderten Gesteine

Am Südhang des Marda-Berges wurden unmittelbar oberhalb der Jura-Kreide-Grenze aus den untersten 2 Sandsteinmetern Proben für vergleichende Zwecke entnommen. Höhere Kreide-Horizonte waren nicht aufgeschlossen. Die Basalt-vergleichsproben entstammen der Gipfelregion des Marda-Berges.

#### I. Der Basalt

Das grauschwarze Gestein ist ein Olivinbasalt, der hinsichtlich Mineralbestand und Gefüge mit dem Olivinbasalt der Einschübe identisch ist, jedoch keine Quarzeinschlüsse enthält.

Die Olivine zeigen einen ähnlich hohen Serpentinisierungsgrad. Die Serpentinisierung dürfte somit nicht mit der Kontaktbildung zusammenhängen, sondern zu einem späteren Zeitpunkt erfolgt sein.

## II. Der Kreide-Sandstein

Die aufgeschlossenen 2 m Sandstein werden aus Mittel- bis Grobsandstein, feinkiesig, aufgebaut. Die Farbe der Sandsteine ist durchgehend mittelbraun. Stark absandend.

Der Feinkiesanteil, der z. T. in Lagen angereichert ist, besteht aus Quarzit- und Gangquarzgeröllen.

Porosität: 20%.

Permeabilität:  $10^3$ — $10^4$  mdy (geschätzt; eine Messung war wegen der geringen Probengröße nicht möglich).

### a) Mikroskopische Untersuchung.

In der Sandfraktion tritt neben mäßig bis gut gerundetem Quarz (ohne Korrosionserscheinungen) etwa 2—3% Kalifeldspat auf. Der Feldspat zeigt keine merklichen Zersetzungserscheinungen.

Sehr selten gut gerundeter Turmalin und Zirkon.

Das dunkelbraune, fast völlig opake Bindemittel ist ohne erkennbare Einzelminerale.

### b) Röntgenographische Analyse.

Hauptbestandteil: Quarz.

Nebenbestandteil: Dioktaedrischer Illit.

Untergeordnet: Kaolinit, Hämatit.

Die Illit- und Kaolinitreflexe sind stark verbreitert.

Der Illitanteil ist in den obersten 0,8 m höher (Nebenbestandteil) als in den darunterlagernden Sandsteinbereichen (untergeordnet).

## D. Die mechanischen, physikalisch-chemischen und chemischen Vorgänge in den Sandsteinen nach der Kontakteinwirkung

Faßt man die durch mikroskopische und röntgenographische Bestimmungen gewonnenen Einzelergebnisse über den gesamten untersuchten Sandsteinbereich hinweg zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

Quarz (neben Schwermineralien) ist der einzige, mit Sicherheit noch vorhandene primäre detritäre Bestandteil der Sandsteine. Illit und Feldspat kommen in den veränderten Sandsteinen nicht mehr vor.

Die Sandkörner zeigen verschieden starke Korrosionserscheinungen, jedoch keinerlei Anzeichen einer mechanischen Beanspruchung.

Als Neubildungen wurden die  $\text{SiO}_2$ -Varietäten:

Tief-Cristobalit mit Schuppenstruktur, hoher Ordnungsgrad, kryptokristallin, aus Hoch-Cristobalit hervorgegangen;

Tief-Cristobalit, kryptokristallin, starke Fehlordnung;

Tief-Cristobalit, bis  $16\mu$  große Kristalle („Kristallrasen“);

Tief-Cristobalit-Chalcedon (Lussatit), faserig, hoher Fehl Ordnungsgrad;

Chalcedon, faserig, untergeordnet lamellar;

Quarzin, faserig;

$\beta$ -Quarz, orientierte Anwachssäume;  
Opal (wahrscheinlich Cristobalit-Opal)  
beobachtet. Weitere Neubildungen sind  
Alunit;  
Montmorillonit.

Kaolinit ist sowohl in den unveränderten als auch in den durch Basaltkontakt veränderten Sandsteinen vorhanden, ist jedoch in den veränderten Sandsteinen besser kristallisiert.

Die starken  $\text{SiO}_2$ -Lösungs- und Umkristallisationsvorgänge in den Sandsteinen können nur in der Annahme gedeutet werden, daß das Porenwasser der Sandsteine bei der Berührung mit der basaltischen Schmelze nur z. T. entweichen konnte. Die geologische Situation am Marda-Paß bestätigt diese Annahme: Die Sandsteinschollen im Basalt wurden allseitig von Basalt umschlossen. Die Sandsteine unterhalb des Basalts und die säulig abgesonderten Sandsteinhorizonte wurden nach unten und oben durch horizontale Basalteinschübe (bzw. die Deckenbasalte selbst) ebenfalls abgedichtet, wenn man eine genügend große flächenhafte Verbreitung der Basalteinschübe annimmt und so die Möglichkeit der seitlichen Lösungs-, Druck- und Temperaturabwanderung weitgehend ausschließt.

### I. Die Temperaturen im Kontaktbereich

Die Temperaturen rezenter basaltischer Schmelzen in Lavaströmen und Kraterseen liegen zwischen 1000 und 1200° C. Der niedrigste Wert wurde von JAGGAR (zit. in RITTMANN<sup>29</sup>) im Lavasee des Halemaumau (Feuersee im Einbruchskrater des Kilauea) unmittelbar unter der Erstarrungshaut mit 750–850° C gemessen. Dies ist ein Extremwert, der kurz vor der Erstarrung der Schmelze liegt. Bedenkt man jedoch, daß hohe Drucke, die zweifellos beim horizontalen Einpressen einer basaltischen Schmelze in einen Sandsteinkomplex herrschten, den Erstarrungspunkt erniedrigten und außerdem die eingedrungene Lava infolge der geringen Mächtigkeit des Einschubs und des eventuell schon zurückgelegten Weges sehr wohl kurz vor der Erstarrung gewesen sein konnte, dann kann durchaus mit Temperaturen gerechnet werden, die in diesem Bereich gelegen haben.

Als Beweis für relativ niedrige Basalttemperatur kann das Fehlen von eigentlichen Kontaktmineralien am unmittelbaren Kontakt Basalt-Sandstein gewertet werden. Insbesondere fehlen die in Sandsteinen mit Illit als Tonmineral im Kontakt mit Basalten beobachteten Verglasungserscheinungen und die Neubildung von Cordierit, Sillimanit und Mullit, die von zahlreichen Vorkommen beschrieben wurden (z. B. RAMDOHR<sup>26, 27</sup>, KORITNIG<sup>17, 18</sup>, PETROV u. FIN'KO<sup>24</sup>).

Nach KORITNIG<sup>17</sup> soll Cordierit bei Temperaturen über 850° C gebildet worden sein. Die Beweisführung stützt sich auf die von GRIM u. BRADLEY<sup>14</sup> bei normalem Druck durchgeführten Erhitzungsversuche am Illit und das hierbei auftretende inkongruente Schmelzen des Illits oberhalb 850° C.

Bei Versuchen zur experimentellen Gesteinsmetamorphose durch WINKLER und WINKLER u. v. PLATEN<sup>32, 33</sup> an quarzreichen illitischen Tonen bei 2000 Atm  $\text{H}_2\text{O}$ -Druck bildete sich Cordierit bereits bei Temperaturen oberhalb 550° C.

Bis zur völligen Erstarrung der basaltischen Schmelze konnten Lösung und Druck aus dem Kontaktbereich der Sandsteine vom Marda-Paß in die Basalte hinein abwandern. Die Herabsetzung der Umwandlungstemperatur durch erhöhte

Drucke kann daher in unserem Fall nicht sehr groß gewesen sein. Wir möchten annehmen, daß die für die Cordieritbildung erforderliche Mindesttemperatur nahe des von KORITNIG angegebenen Wertes lag.

Die Maximaltemperaturen im Kontaktbereich waren sicher nicht höher als 800° C — Temperaturen, die nicht zur Cordierit- oder gar Sillimanit-Mullitbildung ausreichten.

Die nächste, sichere Temperaturangabe ist durch die Anwesenheit der Paramorphosen von Tief-Cristobalit nach Hoch-Cristobalit in den Sandsteinen gegeben.

Nach neuesten Bestimmungen von KRISEMENT u. TRÖMEL<sup>19</sup> liegt die  $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlungstemperatur des Cristobalits zwischen 259 und 273° C. Eine Anomalie des Umwandlungspunktes braucht nicht angenommen zu werden, da sie nur bei Cristobalit mit starker Fehlordnung auftritt (FLÖRKE<sup>8, 9</sup>).

Der jetzt als Tief-Cristobalit mit Schuppenstruktur (hoher Ordnungsgrad) vorliegende ehemalige Hoch-Cristobalit muß damit zwischen 800 und 273° C gebildet worden sein, also weit unterhalb seines Stabilitätsbereiches.

In den allseitig vom Basalt umschlossenen Sandsteinschollen, wo lange Zeit hohe Temperaturen herrschten, konnte über lange Zeiträume hinweg Quarz gelöst und als Hoch-Cristobalit lagenweise wieder ausgeschieden werden. In den quarzitischen Sandsteinen unterhalb des Basaltes begann die Hoch-Cristobalitbildung erst bei niedrigeren Temperaturen (sicher unterhalb 500° C) und wurde bald von Chalcedonausscheidungen abgelöst.

Lussatit und Tief-Cristobalit (mit hoher Fehlordnung) sind unterhalb des  $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlungspunktes (235° C) gebildet worden. Für niedrige Bildungstemperatur spricht der hohe Fehl Ordnungsgrad, der nach FLÖRKE<sup>10</sup> um so größer ist, je tiefer die Temperatur und je weniger wirksam die Fremdionen bei der Kristallisation waren.

In dem quarzitischen Sandsteinhorizont im Sandstein unterhalb des Basaltes wurde der Chalcedon gleichzeitig mit dem „Kristallrasen“ aus Tief-Cristobalit gebildet (vgl. S. 219). Die Bildungstemperatur des Chalcedons lag daher mit Sicherheit ebenfalls unterhalb 235° C. Dies gilt zumindest für den Chalcedon im quarzitischen Horizont.

Für die Quarz-Anwachssäume und die Quarzinbildung ist eine Temperaturbereichsangabe nicht möglich, wir möchten jedoch annehmen, daß diese SiO<sub>2</sub>-Varietäten bei relativ niedriger Temperatur gebildet wurden.

Der Opal ist die bei tiefster Temperatur gebildete SiO<sub>2</sub>-Varietät.

Die Alunitisierung ist eine Bildung der solfatarischen Phase. Für Solfatarenbildungen werden in der Literatur Werte zwischen 200 und 100° C angeführt. Die Kristallisation des Alunits zusammen mit Tief-Cristobalit bzw. im Anschluß an die Tief-Cristobalitbildung in den Sandsteinen unterhalb des Basaltes beweist die niedrige Bildungstemperatur.

## II. Die Wärmeverteilung in den Sandsteinen

Eine theoretische Ableitung der Wärmeverteilung und Wärmeleitung in den Sandsteinen am Kontakt, wie sie KORITNIG<sup>18</sup> für die Gesteine der Blauen Kuppe bei Eschwege gegeben hat, ist in unserem Falle kaum möglich, da einige wichtige Faktoren nur ungenau oder überhaupt nicht bekannt sind.

Lediglich im Falle der im Basalt eingeschlossenen Sandsteinschollen läßt sich mit Sicherheit sagen, daß hier infolge der geringen Größe der Schollen im Vergleich zum Basalteinschub der Sandstein schon nach kürzester Zeit (nach Berechnungen KORITNIGS benötigt ein allseitig von Basalt umschlossener trockener Sandsteinquader mit der Kantenlänge 30 cm etwa 24 Std, um auf die Temperatur des Basaltes erhitzt zu werden\*) auf die Temperatur der Schmelze gebracht wurde.

Die Sandsteine unterhalb des Basalts werden von 7,5 m Basalt und 2,0 m Tuff, also insgesamt von 9,5 m Intrusivmaterial überlagert. Die aufgeschlossene Mächtigkeit der Sandsteine beträgt 3,0 m. 2,5 m unterhalb dieser Sandsteine steht wiederum Basalt an; der Kontakt zur Unterkante des Sandsteins ist nicht aufgeschlossen, muß jedoch innerhalb dieser 2,5 m liegen. Nimmt man an, daß dieser Kontakt 1,0 m unterhalb des aufgeschlossenen Sandsteins liegt und der unterlagernde Basalt eine ähnliche Mächtigkeit wie der Basalteinschub (+ Tuffe) im Profil hat\*\*, so kommt man zu folgenden Mächtigkeitsverhältnissen:

9,5 m Basalt + Tuffe;  
etwa 4,5 m Sandstein;  
etwa 9,5 m Basalt.

Bei etwa gleicher spezifischer Wärme von Sandstein und Basalt und der Annahme, daß jeweils die Wärme der halben Basaltmächtigkeiten in den zwischenlagernden Sandstein strömen kann, ergibt sich, daß 4,75 Profilm Metern Basalt 2,25 m Sandstein gegenüberstehen. Das Mengenverhältnis Basalt:Sandstein beträgt also rund 2:1.

Liegt die Basalttemperatur bei 800° C und die Temperatur des Sandsteines bei 50° C (Temperaturgefälle 750° C), so würde nach vollständigem Wärmeaustausch die Temperatur in jedem Punkt des Basalts und des Sandsteins bei 562° C liegen. Nimmt man die Basalttemperatur z. Z. der Kontaktbildung mit 750° C an, so würde die entsprechende Gleichgewichtstemperatur 525° C betragen.

Die Vorstellung des gleichmäßigen Wärmeflusses gleicher Wärmemengen aus je einer Basalthälfte in die unter- und überlagernden Sandsteine gilt nur so lange, bis in den von beiden Seiten erhitzten Sandsteinlagen die von beiden Basalteinschüben ausgehenden Wärmefronten aufeinandertreffen. Von diesem Zeitpunkt an wird aus dem oberen Basalteinschub mehr Wärme in Richtung der überlagernden säuligen Sandsteine abfließen können, die eine größere Mächtigkeit besitzen und nun ein größeres Temperaturgefälle aufweisen. Dasselbe gilt sinngemäß für den unteren Basalteinschub und die noch darunterliegenden Sedimente, von denen wir jedoch keine direkte Kenntnis haben.

Die in der Fläche des größten Temperaturgefälles — das ist bei unserer Annahme die Sandsteinmitte — auftretenden Maximaltemperaturen, wie auch die

\* Sämtliche Berechnungen KORITNIGS gelten ausschließlich für den (in der Natur wohl sicherlich kaum verwirklichten) Fall, daß die Wärmeleitung im Sandstein völlig ohne die Mitwirkung des Wassers vor sich geht. Da die Porenräume klastischer Gesteine in der Tiefe mit wäßrigen Lösungen gefüllt sind, kommt der bedeutend höheren Wärmeleitfähigkeit und der Wärmeströmung des Wassers eine große Bedeutung zu. Kann das Porenwasser verdampfen, wird ein Wärmeaustausch noch wesentlich schneller vor sich gehen können.

\*\* Der quarzitisches Sandsteinhorizont berechtigt zu einer derartigen Annahme (s. Abschnitt D., V.).



im gesamten Sandsteinbereich nach vollzogenem Wärmeaustausch gebildete Gleichgewichtstemperatur, müssen also unter den oben angeführten Werten liegen. Wir möchten annehmen, daß diese Temperaturen zwischen 350 und 450° C gelegen haben.

Der säulige Sandstein wurde nur durch den ihn unterlagernden Basalt erhitzt. Der Wärmeaustausch vollzog sich somit nur einseitig nach oben in die Sandsteine und schließlich in die Deckenbasalte hinein. Die Maximaltemperatur in den hangenden Partien des 12,5–15,5 m mächtigen säuligen Sandsteins (aufgeschlossene Mächtigkeit 10,5 m, Überlagerung durch die Deckenbasalte in 2–5 m Abstand hiervon) war daher sicherlich nicht höher als 200–250° C. Ein Temperaturgleichgewicht konnte sich erst im Laufe von geologischen Zeiträumen einstellen.

Die unregelmäßig begrenzten Tuffeinschübe innerhalb des säuligen Sandsteins haben zwar örtlich höhere Temperaturen und von der Vertikalrichtung abweichende Temperaturgefälle erzeugt (Anordnung der Sandsteinsäulen!), sie waren jedoch für den Gesamttemperaturverlauf wegen der großen Mächtigkeit der überlagernden Schichten nur von untergeordneter Bedeutung.

In Abb. 13 wird ein Versuch unternommen, schematisch die Wärmeverteilung in Form von Abkühlungskurven im Kontaktbereich darzustellen.

### III. Die Druckverhältnisse im Kontaktbereich

Das horizontale Eindringen der basaltischen Schmelze in die Sandsteinschichten der Kreide war nur möglich, wenn die Schmelze unter einem höheren hydrostatischen Druck stand als der durch die überlagernden Gesteinsmassen ausgeübte Gebirgsdruck. Wir dürfen voraussetzen, daß tektonische Bahnen und Fugen bereits vor dem Eindringen der Basalte vorhanden waren (Grabenbruchgebiet) bzw. tektonische Vorgänge und das Aufsteigen der Schmelze gleichzeitig verliefen.

Nimmt man die Mächtigkeit der überlagernden Gesteine mit 1000 m an, so entspricht dies einem Gebirgsdruck von etwa 250 Atm. Der hydrostatische Druck der Schmelze muß daher mindestens in der Größenordnung von einigen Hundert Atmosphären gelegen haben.

Dieser Druck wurde nach der Erstarrung der Schmelze wieder aufgehoben.

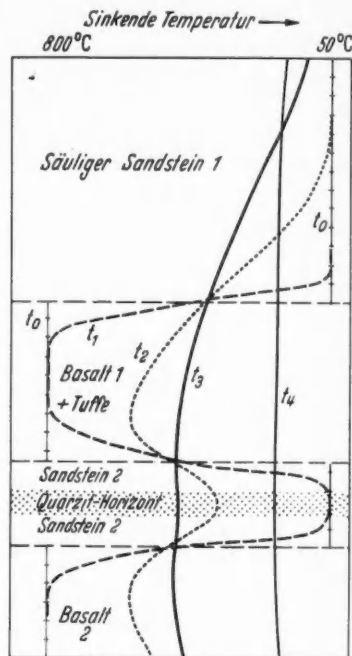


Abb. 13. Schematische Darstellung der Abkühlungskurven in Abhängigkeit von der Zeit ( $t_0$ – $t_4$ ).  $t_0$  Zeitpunkt des Kontakts. Basalttemperatur etwa 800° C, Sandsteine etwa 50° C.  $t_1$  Die Wärmequellen von Basalt 1 und 2 treffen aufeinander. Bis zu diesem Zeitpunkt fließen gleiche Wärmemengen aus Basalt 1 und 2 in die Sandsteine 1 und 2.  $t_2$  Infolge des höheren Temperaturgefälles fließen in den säuligen Sandstein 1 größere Wärmemengen.  $t_3$  Im Sandstein 2 ist das Temperaturgefälle annähernd ausgeglichen. Es besteht nur noch ein Temperaturgefälle in Richtung säuliger Sandstein 1.  $t_4$  Einstellung eines  $\pm$ -Temperaturgleichgewichtes im Verlauf geologischer Zeiträume

Die Porenräume klastischer Sedimente sind in der Tiefe mit wäßrigen Lösungen (im Sonderfall mit Kohlenwasserstoffen) gefüllt (v. ENGELHARDT<sup>6</sup>). Dies traf sicherlich auch für die Sandsteine des Marda-Passes vor der Berührung mit der basaltischen Schmelze zu.

Im Zeitpunkt des flächenhaften Kontaktes der Sandsteine durch die Basalteinschübe wurden die Sandsteine und das darin enthaltene Porenwasser im unmittelbaren Kontaktbereich auf die Temperatur des Basaltes erhitzt. Hierbei entstanden extrem hohe Drücke ( $H_2O$  im überkritischen  $p$ - $t$ -Bereich), die sich jedoch sofort in Richtung des Druckgefälles ausgleichen konnten. Bereiche niedrigerer Drücke waren die Schmelze und die Sandsteinhorizonte.

In Richtung Basalt mußte der hydrostatische Druck und die durch geringe Viskosität bedingte Oberflächenspannung der Schmelze überwunden werden; Drücke, die im Vergleich zu den  $H_2O$ -Drücken im Kontaktbereich wesentlich niedriger waren. Wir können daher annehmen, daß bis zur völligen Erstarrung der basaltischen Schmelze Druck und Lösung in den Basalt hinein abwandern konnten.

Die Porenräume klastischer Sedimente stellen kompliziert aufgebaute Kapillarsysteme dar (v. ENGELHARDT<sup>6</sup>), deren Eigenschaften die Permeabilität der Gesteine bestimmen. Bei einem plötzlichen, starken Druckanstieg im Kontaktbereich verzögern diese Kapillaren (vergleichbar mit der Wirkung von Düsen) den sofortigen Volumen- und Druckausgleich. Es ist daher denkbar, daß die Sandsteinlagen in der Nähe der Kontaktzone bis über ihre Druckfestigkeit beansprucht und in ihrem Kornverband gelockert wurden.

Nach der Erstarrung der Schmelze bestand nur noch ein Druckgefälle in den Sandstein hinein. In den Sandsteinschollen im Basalt und in den Sandsteinlagen unterhalb des Basalts kann von diesem Zeitpunkt an mit annähernd isochoren Bedingungen gerechnet werden, da Lösungsabwanderungen über Klüfte usw. im Basalt sicher nur eine untergeordnete Rolle spielten.

Der Gesamtwasseranteil der Sandsteine, der ursprünglich die Füllung der Porenräume ausmachte, wurde durch Entweichen in die basaltische Schmelze  $\pm$  stark reduziert. Das Ausmaß dieses Wasserverlustes und die Temperaturhöhe bestimmen die Höhe des  $H_2O$ -Druckes, der sich nach Einstellung eines  $p$ - $t$ -Gleichgewichtes in den verschiedenen Sandsteinbereichen ergibt.

Eine Aussage über die absoluten Drücke ist nicht möglich; diese Drücke müssen jedoch in den Sandsteinschollen im Basalt und in den Sandsteinlagen unterhalb des Basalts (also zwischen den Basalteinschüben) relativ hoch gewesen sein. Nimmt man z. B. an, daß der Wasserverlust in den Sandsteinen zwischen den Basalteinschüben bei 50% lag und die Temperatur nach völligem Wärmeaustausch  $430^\circ C$  betrug, so resultiert hieraus ein  $H_2O$ -Gleichgewichtsdruck von etwa 1000 Atm. Entsprechende Werte bei einem Wasserverlust von 40% und 60% sind 1600 und 600 Atm.

#### IV. Mechanische Veränderungen durch Druck und Temperatur

Wie bereits im vorherigen Abschnitt angeführt, ist eine Zerstörung des Kornverbandes in der Kontaktnähe infolge Druckstauung sehr wahrscheinlich.

Nach GRIM u. BRADLEY<sup>14</sup> gibt Illit zwischen 350° und 600° C seine OH-Gruppen ab\*, Kaolinit zwischen 400 und 525° C (ROSS u. KERR<sup>30</sup>). Die hierbei auftretende Volumenverminderung der Tonminerale muß ebenfalls zu einer Lockerung des Sandsteingefüges führen.

Die Zerstörung oder Lockerung des Gefügeverbandes schuf günstige Voraussetzungen für die Lösungszirkulation und die an den Quarzkörnern einsetzenden Auflösungs Vorgänge.

Auf die Entstehung der säuligen Absonderungsform in Sandsteinen im Kontakt mit Vulkaniten soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

### V. Die Lösungsvorgänge

Die Löslichkeit des Quarzes im System  $\beta$ -Quarz—H<sub>2</sub>O ist weitgehend von Temperatur und Druck abhängig (unterhalb von 300° C ist die Druckabhängigkeit jedoch nur noch äußerst gering). Bei hohen Temperaturen, Drucken und H<sub>2</sub>O-Dichten wird im allgemeinen mehr Quarz gelöst als bei niedrigeren Werten (zusammenfassend bei MOSEBACH<sup>21</sup>).

Zum Verständnis der Auflösungs- und Umkristallisationserscheinungen in den Sandsteinen ist die Kenntnis der wahren Temperaturen, Drucke und H<sub>2</sub>O-Dichten nicht unbedingt erforderlich; wesentlich sind die Temperaturgefälle, die über lange Zeiträume hinweg zwischen den Basalteinschüben und den einzelnen Sandsteinhorizonten bestanden und eine kontinuierliche Auflösung von Quarz an heißen und Wiederausscheidung an kühleren Stellen der Sandsteine bewirkten (Prinzip der Quarzsynthese von NACKEN).

Da sich die jeweiligen Drucke — im Gegensatz zu den Temperaturen — sehr rasch über den gesamten Sandsteinbereich hinweg ausgleichen konnten, kommt einem relativ kleinen Druckgefälle nur untergeordnete Bedeutung zu.

Von besonderem Interesse ist der in den Sandsteinen unterhalb des im Profil aufgeschlossenen Basalts auftretende quarzitischer Sandsteinhorizont, der parallel zu den Basalteinschüben verläuft und etwa in der Mitte des Sandsteines liegt (Abb. 13). Wir finden hier die größte Anreicherung neukristallisierter SiO<sub>2</sub> und die stärkste Verringerung der Porosität und Permeabilität.

Dieser quarzitischer Horizont bildete über lange Zeiträume hinweg, bis zur Einstellung eines  $\pm$  Temperaturgleichgewichtes, den Bereich niedrigster Temperatur, in dem die in wärmeren Bereichen gelösten SiO<sub>2</sub>-Mengen bevorzugt zum Absatz kommen konnten.

Man könnte erwarten, daß in diesem Bereich die SiO<sub>2</sub>-Neubildungen schon bei relativ niedrigen Temperaturen einsetzten und erst später die bei höheren Temperaturen möglichen SiO<sub>2</sub>-Varietäten (z. B. Hoch-Cristobalit) folgten.

\* Wie schon früher angeführt, wurden die Illit-Erhitungsversuche an trockenen Proben unter Normaldruck durchgeführt. In unserem Falle haben hohe Drucke und das Wasser selbst diesen Vorgang wohl stark beeinflußt. WINKLER<sup>32</sup> beobachtete bei der experimentellen hydrothermalen Metamorphose von Illit-Quarz-Tonen bei 2000 Atm H<sub>2</sub>O-Druck, daß Illit bereits bei 420° C in Muskovit + Quarz + Chlorit umgewandelt ist. Ob sich ähnliche Umwandlungen in unseren Sandsteinen vollzogen haben, ist nicht mehr feststellbar, da die Alunitisierung auch diese Neubildungsprodukte betroffen hätte.

Wie die Dünnschliffuntersuchungen zeigen, ist dies nicht der Fall. Wir beobachten stets die Abfolge

#### Hoch-Cristobalit bis Opal

Die Korrosionserscheinungen an den Quarzkörnern zeigen außerdem, daß auch in diesem Horizont Lösungsvorgänge der Anlagerung von  $\text{SiO}_2$  vorausgingen.

Eine Deutung dieses Widerspruches ist nur möglich, wenn man annimmt, daß die dem Bereich niedrigster Temperatur zugeführten  $\text{SiO}_2$ -Mengen dort übersättigte Lösungen und schließlich  $\text{SiO}_2$ -Gele bilden konnten, aus denen dann die verschiedenen  $\text{SiO}_2$ -Varietäten auskristallisierten (Hoch-Cristobalit mit Schuppenstruktur aus übersättigten Lösungen, Chalcedon und die anderen  $\text{SiO}_2$ -Varietäten aus Gelen).

Der auf den Cristobalit mit Schuppenstruktur folgende, in den Chalcedon hineingewachsene Cristobalit-, „Kristallrasen“ muß gleichzeitig mit dem Chalcedon auskristallisiert sein (Unversehrtheit des „Kristallrasens“, Abb. 11 und 12). Eine derart starke gleichzeitige  $\text{SiO}_2$ -Kristallisation kann nicht über eine normale Lösung stattgefunden haben.

Die rhythmische Wechsellagerung in den Kalzit-Chalcedongebilden (Abb. 12) spricht ebenfalls für eine Entstehung des Chalcedons über ein Gel.

### VI. Die Alunit-Bildung

In den Lehrbüchern der Mineralogie und Lagerstättenkunde wird übereinstimmend angeführt, daß Alunit als Sulfatarenbildung auf Kosten von Kalifeldspat (hauptsächlich in trachytischen bis dacitischen Ergußgesteinen) durch Einwirkung schwefelsaurer Lösungen oder Schwefelsäure selbst gebildet wurde, ein Vorgang, der als „Alunitisierung“ bezeichnet wird. Abbauwürdige Lagerstätten (z. B. Tolfä bei Rom) sollen auf diese Weise entstanden sein.

Untergeordnet wurde Alunit in tonigen Sedimenten beobachtet, entstanden durch Einwirkung sulfathaltiger Wässer auf die Tonmineralien.

Mit der Alunitisierung soll häufig eine Verkieselung und Kaolinbildung verbunden sein.

Nach ESKOLA<sup>1</sup> ist die Alunitisierung der Propylitisierung nahe verwandt; die zugeführten Lösungen sind jedoch sauer und enthalten Schwefel in der Form von  $\text{SO}_3$ , als Sulfate oder freie Schwefelsäure. Zuerst werden die Feldspate angegriffen, aus Feldspat und anderen Al-haltigen Silikaten entsteht Alunit neben Quarz oder Opal, auch Kaolinit.

Als Ausgangsmineralien für eine mögliche Alunitbildung in Sedimenten kommen in erster Linie die kalihaltigen Al-Silikate Kalifeldspat, Muskovit und Illit in Frage.

Tabelle.  $\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Verhältnis der an einer Alunitbildung möglicherweise beteiligten Mineralien

	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
Alunit, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	1	3	0
Kalifeldspat, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$ . . . . .	1	1	6
Muskovit, $\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	1	3	6
Hydromuskovit (Illit), $(\text{K}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}) \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1	6	12
Kaolinit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	0	1	2
Montmorillonit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	0	1	4

Im Alunit (Tabelle) beträgt das  $K_2O:Al_2O_3$ -Verhältnis 1:3. Bei der Alunitisierung des Kalifeldspates muß sich also ein Überschuß an  $K_2O$  bilden, der mit weiterer Schwefelsäure und Tonerde — etwa aus noch im Gestein enthaltenen Tonmineralien — weiteren Alunit bilden könnte.

Die Löslichkeit der Tonminerale in Schwefelsäure ist beträchtlich, insbesondere bei erhöhten Drucken und Temperaturen. Nach PASK u. DAVIES<sup>23</sup> gehen vom Kaolinit, Montmorillonit, Halloysit und Illit nach einstündiger Behandlung mit 20%iger  $H_2SO_4$  im geschlossenen Gefäß bei 155° C 70, 85, 98 bzw. 87 % des in diesen Tonmineralien enthaltenen Aluminiums in Lösung.

Eine Neubildung von Kaolinit bei der Alunitisierung von Kalifeldspat erscheint somit unwahrscheinlich; weit eher ist eine Verringerung eines bereits im Gestein vorhandenen Kaolinitgehaltes zu erwarten.

Beim Muskovit ist das  $K_2O:Al_2O_3$ -Verhältnis gleich hoch wie im Alunit. Rein stöchiometrisch könnte hier eine Umwandlung in Alunit durch Schwefelsäure ohne Zu- oder Wegfuhr von  $K_2O$  oder  $Al_2O_3$  vor sich gehen.

Der Illit weist den höchsten  $Al_2O_3$ -Anteil auf. Betrachtet man vereinfachend den Illit als Hydromuskovit, in dem die Hälfte des  $K_2O$  durch  $H_2O$  ersetzt ist (nach GRIM, BRAY u. BRADLEY<sup>15</sup> schwankt das Verhältnis  $K_2O:H_2O$  zwischen 1 und 3), dann entfallen auf 1 Mol  $K_2O$  6 Mol  $Al_2O_3$ .

Bei der Alunitisierung des Illits muß so ein Überschuß an  $Al_2O_3$  (und  $SiO_2$ ) entstehen, der sehr wahrscheinlich zur Neubildung von Tonmineralien führt.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, wird bei der Umwandlung kalihaltiger Al-Silikate in Alunit eine größere Menge  $SiO_2$  frei, die beim Feldspat und Muskovit zur Bildung von Mineralien der  $SiO_2$ -Gruppe, beim Illit zusammen mit dem überschüssigen  $Al_2O_3$  zur Tonmineralbildung (eventuell +  $Si_2O$ -Mineralien, je nach der Zusammensetzung des Illits) führen kann.

Den alunitisierten Sandsteinen vom Marda-Paß ist das völlige Fehlen von kalihaltigen Al-Silikaten gemeinsam (Kalifeldspat, Illit, Muskovit). Die unveränderten Kreide-Sandsteine weisen hingegen Illit und Kalifeldspat in ihrem Mineralbestand auf. Wir müssen daher zwingend schließen, daß diese kalihaltigen Aluminiumsilikate bei der solfatarischen Zersetzung in Alunit umgewandelt wurden.

Während bei der Umwandlung der Feldspäte in Alunit Tonerde zugeführt werden mußte (aus primär vorhandenem Kaolinit oder aus bei der Alunitisierung des Illits frei werdender Tonerde), lieferte die Umwandlung des Illits  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$ , wohl hauptsächlich als Montmorillonit. Montmorillonitbildung aus Tuffen und Pegmatiten durch solfatarische Einwirkungen ist bekannt (RAMDOHR<sup>29</sup>).

Beim Kaolinit kann nicht ausgesagt werden, wie weit der primäre Anteil noch vorliegt und wieviel Kaolinit eventuell bei der Alunitisierung verbraucht oder neugebildet wurde.

Aus dem röntgenographischen Befund ergibt sich jedoch mit Sicherheit, daß der Kaolinit in den Gesteinen des Kontaktbereiches besser kristallisiert ist als im unveränderten Sandstein. Der Kaolinit muß also zumindest eine Umkristallisation erfahren haben.

Die unter hydrothermalen Bedingungen häufiger auftretenden Varietäten Dickit und Nakrit wurden nicht beobachtet.

Die Alunitisierung der kalihaltigen Minerale der Sandsteine des Marda-Passes ist ein metasomatischer Prozeß, der mit der Kontakteinwirkung der



Basalte auf die Sandsteine nicht im ursächlichen oder zeitlichen Zusammenhang steht.

In den unveränderten Kreide-Sandsteinen am Südhang des Marda-Berges tritt kein Alunit auf. Die Alunitisierung war also wahrscheinlich nur auf die Gesteine des Grabenbruchgebietes am Marda-Paß beschränkt. Wir müssen annehmen, daß die dem Magmenherd entstammenden postvulkanischen solfatarischen Lösungen längs Verwerfungsbahnen innerhalb des Grabengebietes aufsteigen und flächenhaft in die dort anstehenden Sandsteine eindringen konnten.

Herrn Professor Dr. v. ENGELHARDT und Herrn Dr. HAUSSÜHL danke ich herzlich für wertvolle Hinweise und das der Arbeit stets entgegengebrachte Interesse. Herr Professor Dr. TRÖGER, Freiburg, unterzog sich der Mühe, aus den von uns eingesandten *d*-Werten in der ASTM-Kartei des Freiburger Instituts den Alunit aufzufinden, wofür ich ebenfalls danken möchte.

### Literatur

- <sup>1</sup> BARTH, T. F. K., C. W. CORRENS u. P. ESKOLA: Die Entstehung der Gesteine. Berlin: Springer 1939.
- <sup>2</sup> BRAITSCH, O.: Über die natürlichen Faser- und Aggregationstypen beim  $\text{SiO}_2$ , ihre Wachstumsformen, Richtungsstatistik und Doppelbrechung. Heidelberg. Beitr. Mineral.- u. Petrogr. **5**, 331 (1957).
- <sup>3</sup> BRINKMANN, R.: Kluft- und Korngefügeregelung in Vulkaniten. Geol. Rdsch. **46**, 526 (1957).
- <sup>4</sup> CORRENS, C. W.: Einführung in die Mineralogie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1949.
- <sup>5</sup> DANNENBERG, A.: Studien an Einschlüssen in den vulcanischen Gesteinen des Siebengebirges. Tschermaks mineral. petrogr. Mitt. **14**, 17 (1895).
- <sup>6</sup> ENGELHARDT, W. v.: Der Porenraum der Sedimente. Im Druck.
- <sup>7</sup> FLÖRKE, O. W.: Der Einfluß der Alkaliionen auf die Kristallisation des  $\text{SiO}_2$ . Geologie **3**, 71 (1954).
- <sup>8</sup> FLÖRKE, O. W.: Die Ursachen der Hoch-Tief-Umwandlungsanomalie von Tridymit und Cristobalit. Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. **33**, 152 (1954/55).
- <sup>9</sup> FLÖRKE, O. W.: Strukturanomalien bei Tridymit und Cristobalit. Ber. dtsh. ker. Ges. **32**, 369 (1955).
- <sup>10</sup> FLÖRKE, O. W.: Zur Frage des „Hoch“-Cristobalits in Opalen, Bentoniten und Gläsern. Neues Jb. Mineral., Mh. **1955**, 217.
- <sup>11</sup> FLÖRKE, O. W.: Über die Hoch-Tief-Umwandlung und die thermische Ausdehnung von Cristobalit. Ber. dtsh. keram. Ges. **33**, 319 (1956).
- <sup>12</sup> FLÖRKE, O. W.: Untersuchungen an Opal, Chalcedon und Kieselgesteinen. Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **37**, 73 (1959).
- <sup>13</sup> GORTANI, M., u. A. BIANCHI: Osservazione Geologiche e Petrografiche nella Regione di Harar. Boll. Soc. Geol. ital. **56**, 499 (1937).
- <sup>14</sup> GRIM, R. E., and W. F. BRADLEY: Investigation of the effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite. J. Amer. ceram. Soc. **23**, 242 (1940).
- <sup>15</sup> GRIM, R. E., R. H. BRAY and W. F. BRADLEY: The mica in argillaceous sediments. Amer. Mineralogist **22**, 813 (1937).
- <sup>16</sup> KERR, P. F.: Econ. Geol. **27**, 624 (1932).
- <sup>17</sup> KORITNIG, S.: Die Vorgänge bei der Kontaktbildung im Buntsandstein durch die Basalte der Blauen Kuppe und des Alpsteins, Nordhessen. Heidelberg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. **4**, 89 (1954).
- <sup>18</sup> KORITNIG, S.: Die Blaue Kuppe bei Eschwege mit ihren Kontakterscheinungen. Heidelberg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. **4**, 504 (1955).
- <sup>19</sup> KRISEMENT, O., u. G. TRÖMEL: Die Umwandlung des Cristobalits. Z. Naturforsch. **14a**, 912 (1959).
- <sup>20</sup> MÖHL, H.: Durch Basalt veränderter Sandstein und Kalk von Weißhok bei Lütgeneder. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. **1874**, 799.
- <sup>21</sup> MOSEBACH, R.: Zur Kenntnis und petrologischen Bedeutung des Systems  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ . Geologie **1**, 415 (1952).



- <sup>22</sup> PABST, G.: Some computations on svanbergite, woodhouseite and alunite. *Amer. Mineralogist* **32**, 16 (1947).
- <sup>23</sup> PASK, J. A., and B. DAVIES: Thermal analysis of clays and acid extraction of aluminium from clays. U.S. Bur. Mines, techn. Pap. **664**, 56 (1945).
- <sup>24</sup> PETROV, V. P., and V. I. FIN'KO: Mullite and cordierite in xenoliths of a sandstone from basalts of the Zeya-Burega depression. *Trudy Inst. Geol. Rudnykh Mestorozhdenii, Petrogr. Mineral. i Geokhim.* **1957**, Nr 17, 11 (1957). Ref. Chem. Abstr. **53**, Nr. 22 (1959).
- <sup>25</sup> PODDAR, M. C.: Note on the columnar structure of a sandstone of Bhuj (Middle Cretaceous). *Age, Kutch. Quart. J. geol. min. Soc. Indiam* **24**, 71 (1952).
- <sup>26</sup> RAMDOHR, P.: Über die Blaue Kuppe bei Eschwege und benachbarte Basaltvorkommen. *Jb. Preuß. Geol. Landesanst.* **40**, 284 (1919).
- <sup>27</sup> RAMDOHR, P.: Über die Basalte der Blauen Kuppe bei Eschwege und benachbarte Vorkommen und ihr Cristobalit. *Zbl. Mineral., Geol. Paläont.* **1920**, 33.
- <sup>28</sup> RAMDOHR, P.: Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. Stuttgart: Ferdinand Enke 1954.
- <sup>29</sup> RITTMANN, A.: Vulkane und ihre Tätigkeit. Stuttgart: Ferdinand Enke 1936.
- <sup>30</sup> ROSS, C. S., and P. F. KERR: The Kaolin minerals. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. E **165**, 151 (1931).
- <sup>31</sup> SITTE, E.: Die jungvulkanischen Eruptivdurchbrüche im Mühlsteingebiete von Jonsdorf bei Zittau. *Abh. naturf. Ges. Görlitz*, **1934**, 127.
- <sup>32</sup> WINKLER, H. G. F.: Experimentelle Gesteinsmetamorphose. I. *Geoch. Cosmoch. Acta* **13**, 42 (1957).
- <sup>33</sup> WINKLER, H. G. F., u. H. v. PLATEN: Experimentelle Gesteinsmetamorphose. II. *Geoch. Cosmoch. Acta* **15**, 91 (1958).

Dr. GERMAN MÜLLER,

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Tübingen, Wilhelmstr. 56

## Über synthetischen Kobaltchrysotil und seine Beziehungen zu anderen Solenosilikaten

Von

WALTER NOLL, HEINRICH KIRCHER und WILLI SYBERTZ

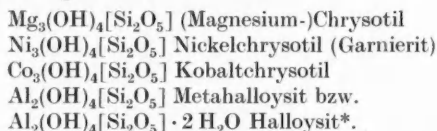
Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1960)

Kobaltchrysotil ist ein neues Solenosilikat, das durch hydrothermale Synthese dargestellt wurde. Seine röhrenförmigen Primärkristalle haben von den bisher bekannten Solenosilikaten die kleinsten Rohrdurchmesser und die geringsten Wandstärken; dementsprechend sind auch die spezifischen Oberflächen, die sich aus der Teilchenstereometrie und BET-Messungen ergeben, relativ hoch. Die mittleren Rohrdurchmesser stimmen ausgezeichnet mit den Werten überein, die sich auf Grund der „Spannungstheorie“ aus den Dimensionen der zur Doppelschicht kondensierten Einzelnetze errechnen lassen.

Metahalloysit (bzw. Halloysit), Magnesiumchrysotil, Nickelchrysotil und Kobaltchrysotil bilden eine Reihe, in der entsprechend der Größe der Metallkationen in der Hydroxydschicht die Krümmungsradien der zum Rohr oder Röllchen gebogenen Doppelschichten fallen, die Wandstärken der röhrenförmigen Primärkristalle abnehmen und die spezifischen Oberflächen ansteigen. Die verschieden starke Biegung der Doppelschichten in der Struktur wird damit zu einem im elektronenmikroskopischen Bild sichtbaren und meßbaren Ausdruck der Unterschiede in den Ionengrößen von  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$ .

Die Gruppe der Hydroxosilikate mit röhren- oder röllchenförmig gebauten Primärkristallen, für die wir den Namen „Solenosilikate“ vorgeschlagen haben (<sup>18</sup>; dort auch ältere Literatur), konnte kürzlich durch die Synthese des Kobaltchrysotiles<sup>17</sup> um ein weiteres Glied bereichert werden. Damit umfaßt sie heute die folgenden Verbindungen und Minerale:



Der synthetische Kobaltchrysotil schien uns eingehenderer Untersuchung wert zu sein; denn wenn die Anschauung zu Recht besteht, daß die Röhren- oder Röllchenform der Solenosilikate durch eine unterschiedliche Maschengröße der  $\text{Si}_2\text{O}_5$ - und der Metallhydroxydnetze bedingt ist, so war zu erwarten, daß wegen der etwas größeren Maschenweite des Kobalthydroxydnetzes die röhrenförmigen Primärkristalle von Kobaltchrysotil kleinere Durchmesser als diejenigen des Magnesium- und Nickelchrysotiles oder gar des Metahalloysites haben müßten. Die Erwartung wird durch die im folgenden geschilderten Untersuchungen vollauf bestätigt.

### Synthese

Wäßrige Lösungen von Kobalt(II)sulfat, Wasserglas und Natronlauge wurden im Atomverhältnis 3 Co/2 Si/6 Na/3  $\text{SO}_4$  derart vereinigt, daß das Gemisch von

\* Die elektronenmikroskopische Untersuchung kann nur Aussagen über die Morphologie der Primärkristalle von Metahalloysit machen, da Halloysit sich stets im Elektronenmikroskop in Metahalloysit umwandelt. Die Röhrenstruktur dürfte jedoch zunächst nur eine Eigentümlichkeit des Halloysites sein; s. <sup>2</sup>.

Wasserglas und Natronlauge unter kräftigem Rühren in vorgelegte Kobaltsulfatlösung gegeben wurde. Die so gewonnene Fällung wurde in der Mutterlösung in verschiedenen Versuchen bei 300—350°C und etwa 90—160 at Wasserdampfdruck während 6—72 Std exponiert. Das Luftvolumen des Autoklaven war durch Stickstoff ersetzt worden.

Die abfiltrierten und bis zur Sulfatfreiheit ausgewaschenen, unter Stickstoff getrockneten Präparate zeigten sämtlich Debye-Diagramme vom Chrysotiltyp; einzelne Präparate enthielten kleine Mengen, schätzungsweise 5—10% Kobaltoxyd.

Einige Daten zur Charakterisierung des synthetischen Kobaltchrysotiles sowie der entsprechenden Nickel- und Magnesiumpräparate enthält Tabelle 1.

#### Teilchen-Stereometrie und Statistik

Die elektronenmikroskopische Aufnahme Abb. 1 zeigt, daß der synthetische Kobaltchrysotil aus röhrenförmigen Primärkristallen besteht, die das vom Chrysotil (Abb. 2) und Garnierit (Abb. 3) gewohnte Bild zeigen<sup>18</sup>. Die Kriställchen sind meist innig verfilzt und verwachsen, so daß sie trotz kräftiger Dispergierung — die Präparate wurden mit Hilfe eines Vibro-Mischers (BOPP und REUTHER) unter der Frequenz des Wechselstromes (50 Hz) in geschmolzener Vaseline behandelt und in dieser abkühlen gelassen<sup>18</sup> — nur schwer aus ihrer Verwachsung zu lösen sind.

Schon eine oberflächliche Betrachtung lehrt, daß die Primärkristalle des Kobaltchrysotiles wesentlich dünnere Wände und kleineren mittleren Durchmesser als



Abb. 1. Elektronenmikroskopisches Bild von synthetischem Kobaltchrysotil. Vergr. 37 500fach; senkrecht stehende Röhrechen erscheinen als Ringe

Tabelle 1. Zur Charakterisierung der synthetischen Chrysotile

	Magnesiumchrysotil		Nickelchrysotil		Kobaltchrysotil	
	Gew.-%	Mole SiO <sub>2</sub> =2	Gew.-% <sup>*</sup>	Mole SiO <sub>2</sub> =2	Gew.-% <sup>*</sup>	Mole SiO <sub>2</sub> =2
SiO <sub>2</sub>	41,4	2,00	28,8	2,00	30,2	2,00
MgO	42,0	3,04				
NiO			55,3	3,08		
CoO					58,0	3,07
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	12,6	2,03	10,2	2,36	9,4	2,07
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	2,4		5,2		3,0	
<i>n</i> <sub>D</sub>	1,541		1,654		1,648	
Farbe	weiß		hellgrün		rotbraun	

\* Anal. Dr. O. STEINHAUSER, Leverkusen.



Abb. 2. Elektronenmikroskopisches Bild von synthetischem Magnesiumchrysotil. Vergr. 37 500fach

diejenigen des Chrysotiles und des Garnierites haben. Um die Relationen genauer zu erfassen, wurden rund 750 Teilchen des Kobaltchrysotiles in elektronenmikroskopischen Aufnahmen, die von 15000facher Primärvergrößerung auf 120000 nachvergrößert waren, mit Hilfe von Lupe und Präzisionsmaßstab vermessen; zum Vergleich standen die früher<sup>18</sup> am Chrysotil und Garnierit erhaltenen Ergebnisse zur Verfügung. Man entnimmt die Häufigkeitsverteilungskurven der Außen- und Innendurchmesser sowie der Wandstärke der röhrenförmigen Primärkristalle den Abb. 4—6. Einen Vergleich der Ausgleichskurven mit den entsprechenden Kurven für synthetischen Chrysotil<sup>18</sup> — denen die Kurven des synthetischen Garnierites ähneln — geben die Abb. 7 und 8. Man erkennt, daß die Unterschiede beider Präparate

Tabelle 2. Stereometrische Daten der Primärkristalle von synthetischem Chrysotil, Garnierit und Kobaltchrysotil

	Chrysotil	Garnierit	Kobaltchrysotil
„Häufigstes“ Teilchen			
Innendurchmesser $2r_i$ . . . . .	83,5 Å	84 Å	75 Å
Außendurchmesser $2r_a$ . . . . .	217 Å	216 Å	125 Å
Wandstärke $r_a - r_i$ . . . . .	67 Å	66 Å	25 Å
Zahl der Schichten in der Wand	~9	~9	~4
„Mittlerer“ Durchmesser $\frac{1}{2} (2r_i + 2r_a)$ . . . . .	150 Å	150 Å	109 Å
„Mittleres“ Teilchen			
Länge . . . . .	1560 Å	1410 Å	955 Å
Innendurchmesser $2r_i$ . . . . .	73 Å	89,5 Å	69 Å
Außendurchmesser $2r_a$ . . . . .	239 Å	218 Å	134 Å
Wandstärke $r_a - r_i$ . . . . .	83 Å	64,5 Å	32,5 Å
„Mittlerer“ Durchmesser $\frac{1}{2} (2r_i + 2r_a)$ . . . . .	156 Å	154 Å	101,5 Å
Zahl der Schichten in der Wand	~11	~9	~4
Oberfläche . . . . .	$1,61 \times 10^{-10}$ cm <sup>2</sup>	$1,42 \times 10^{-10}$ cm <sup>2</sup>	$0,63 \times 10^{-10}$ cm <sup>2</sup>
Gewicht . . . . .	$0,16 \times 10^{-15}$ g	$0,14 \times 10^{-15}$ g	$0,032 \times 10^{-15}$ g
Zahl der Teilchen pro g . . . . .	$6,3 \times 10^{15}$	$7,35 \times 10^{15}$	$31,2 \times 10^{15}$
Errechnete Oberfläche pro g . . . . .	101 m <sup>2</sup> /g	103 m <sup>2</sup> /g	197 m <sup>2</sup> /g

hauptsächlich in den Außendurchmessern liegen, die beim Chrysotil breit streuen und zu wesentlich höheren Werten ansteigen als beim Kobaltchrysotil; was die Innendurchmesser betrifft, so scheint in beiden Präparaten ein Grenzwert erreicht zu werden, der bei etwa  $2r = 40 \text{ \AA}$  liegt.

Eine Anzahl numerischer Werte, die die Stereometrie des synthetischen Magnesiumchrysotiles, Kobaltchrysotiles und Garnierites vergleichend kennzeichnen sollen, sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Daten beziehen sich auf ein „häufigstes“ und ein „mittleres“ Teilchen. Während die Werte für Chrysotil und Garnierit einander sehr ähnlich sind, setzen sich diejenigen des Kobaltchrysotiles deutlich von beiden ab. Vornehmlich bedingt durch den kleineren Außendurchmesser hat Kobaltchrysotil geringere Wandstärken und demzufolge auch kleinere „mittlere“ Rohrdurchmesser als die Kriställchen der beiden vorgenannten Präparate. Dementsprechend liegt auch die errechnete spezifische Oberfläche des Kobaltchrysotiles wesentlich höher als die von Chrysotil und Garnierit.

### BET-Messungen

Die röhrenförmigen Primärkristalle des Magnesium-, Nickel- und Kobaltchrysotiles sind wegen ihrer definiert stereometrischen Form ein muster-gültiges Objekt für die Berechnung spezifischer Oberflächen aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen und einen Vergleich der so erhaltenen Werte mit BET-Messungen. Nachdem bereits gezeigt werden konnte, wie gute Übereinstimmung der auf beiderlei Wegen ermittelten spezifischen Oberflächen beim synthetischen Chrysotil und Garnierit erreichbar ist<sup>18</sup>, wurden nun auch BET-Messungen am synthetischen Kobaltchrysotil durchgeführt. Wie früher, wurde mit Stickstoff bei  $90,03^\circ \text{ K}$  gemessen. Die bei verschiedenen Präparaten von Kobaltchrysotil etwas streuenden Werte sind den entsprechenden Daten für synthetischen Chrysotil und Garnierit sowie den aus elektronenmikroskopischen Vermessungen ermittelten spezifischen Oberflächen in der Tabelle 3 gegenübergestellt.

Das Ergebnis der BET-Messungen entspricht sinngemäß dem Gang der stereometrischen Werte; die Übereinstimmung der Werte kann im Hinblick auf die



Abb. 3. Elektronenmikroskopisches Bild von synthetischem Nickelchrysotil (Garnierit). Vergr. 37 500fach

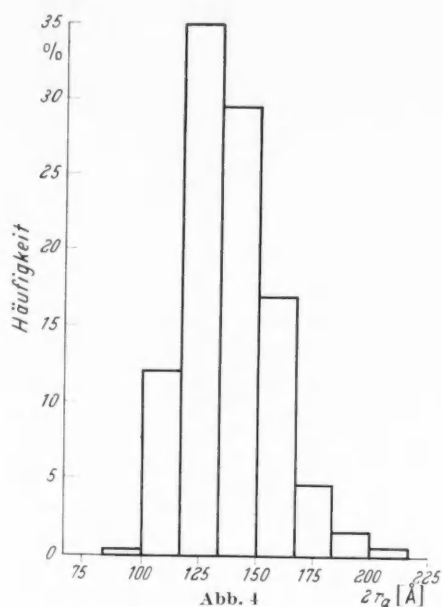


Abb. 4

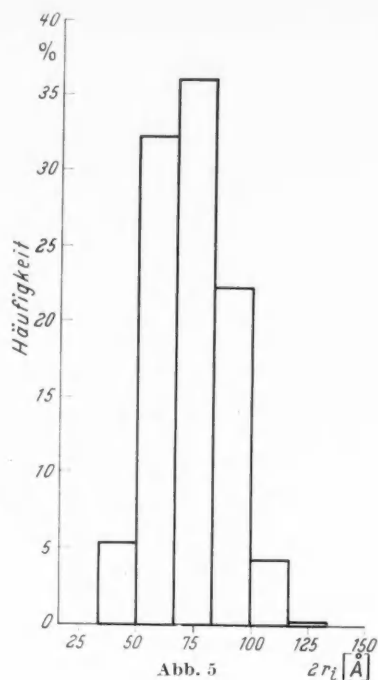


Abb. 5

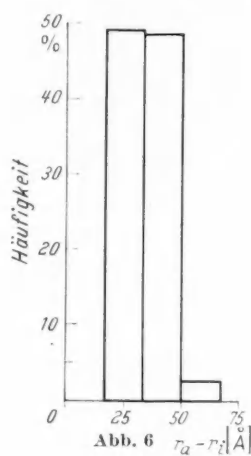


Abb. 6

Abb. 4. Verteilungsdiagramm der Außendurchmesser von Kobaltchrysotil

Abb. 5. Verteilungsdiagramm der Innendurchmesser von Kobaltchrysotil

Abb. 6. Verteilungsdiagramm der Wandstärken von Kobaltchrysotil

Abb. 7. Ausgleichskurven der Außendurchmesser von — Magnesiumchrysotil, --- Kobaltchrysotil

Abb. 8. Ausgleichskurven der Innendurchmesser von — Magnesiumchrysotil, --- Kobaltchrysotil

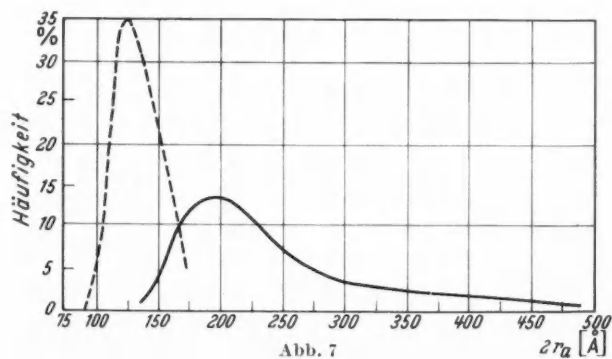


Abb. 7

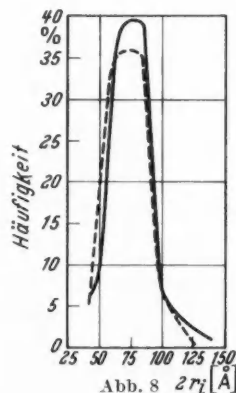


Abb. 8



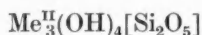
Verschiedenartigkeit der Methoden und die Fehlermöglichkeiten, die für sie anzusetzen sind, als durchaus befriedigend angesehen werden. Zugleich erscheint das Resultat interessant im Zusammenhang mit den Diskussionen um die Frage, ob die inter- und intrakristallinen Hohlräume der Solenosilikate durch amorphes, gelartiges Material ausgefüllt sind<sup>3</sup>. Bei den hier untersuchten synthetischen Präparaten kann dies zum mindesten nicht in solchem Umfang der Fall sein, daß dem Gas der Zutritt zu den Kapillaren gänzlich versperrt wird. Nimmt man an, daß die zylindrischen Hohlräume der Teilchen völlig mit Material ausgefüllt seien, das dieselbe Dichte wie die Rohrwand hat, dann errechnen sich spezifische Oberflächen, die nur 72 m<sup>2</sup>/g für Chrysotil, 58 m<sup>2</sup>/g für Garnierit und 96 m<sup>2</sup>/g für Kobaltchrysotil betragen würden; diese Zahlen sind wesentlich kleiner als die tatsächlich gemessenen BET-Werte.

Tabelle 3

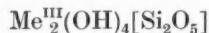
Spezifische Oberflächen	Chrysotil m <sup>2</sup> /g	Garnierit m <sup>2</sup> /g	Kobaltchrysotil m <sup>2</sup> /g
nach BET . . . . .	110	125	165—190
nach elektronenmikroskopischer Vermessung . .	101	103	197

### Teilchen-Stereometrie und Struktur

Wenn in den rohr- bzw. röllchenförmigen Primärteilchen der Solenosilikate die die Wandungen bildenden Doppelschichten



und



gekrümmt sind, so läßt sich dies daraus erklären, daß die Maschengrößen der miteinander kondensierten Metallhydroxyd- und H<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]-Schicht nicht genau übereinstimmen. Für die Richtigkeit dieser Vorstellung liefern die durch Vermessung der Primärteilchen des Kobaltchrysotiles gewonnenen Zahlen, wie im folgenden zu zeigen sein wird, einen weiteren Beleg.

Aus den Dimensionen des [Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]-Netzes und der Metallhydroxydschichten läßt sich errechnen, welchen Krümmungsradius eine Doppelschicht bekommen muß, wenn sie spannungsfrei durch Kondensation der beiden Teilschichten aufgebaut wird. Der so ermittelte Wert sollte mit dem „mittleren“ Durchmesser der Rohr- oder Röllchenstruktur vergleichbar sein. Die Güte der Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen 2r-Werten kann als Prüfstein für die Richtigkeit des Deutungsvorschlages angesehen werden.

Solche Überlegungen und Rechnungen sind bereits für den Metahalloysit<sup>2,16</sup> und den Magnesiumchrysotil<sup>16</sup> angestellt worden; sie mögen jetzt am Objekte des Nickel- und des Kobaltchrysotiles fortgeführt werden. Ihre Exaktheit hängt naturgemäß von der Genauigkeit ab, mit der die Dimensionen der Teilnetze gemessen wurden. Die entsprechenden Daten für *a* und *b* solcher Teilnetze — bezogen auf monokline Doppelschichten-Gitter — sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Daten für das [Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]-Netz wurden mit PAULING der Cristobalitstruktur entnommen, die Daten für die im Cadmiumjodid-Typ kristallisierenden Schichtengitter aus deren *a*<sub>hex</sub>-Werten errechnet; die Daten für Hydrargillit stammen von MEGAW.

Tabelle 4. Maschengrößendifferenzen von Metallhydroxydschichten gegenüber dem  $\text{Si}_2\text{O}_5$ -Netz

	$\text{Si}_2\text{O}_5$ <sup>20</sup>	$\text{Al}(\text{OH})_3$ <sup>11, 12</sup>	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ <sup>7, 9, 11, 15 9, **</sup>	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ <sup>10 ***</sup>	$\text{Co}(\text{OH})_2$ <sup>10 †</sup>
$a$ . . . . .	5,03 Å	5,06 Å	5,40 Å	5,40 Å	5,48 Å
$b$ . . . . .	8,71 Å	8,62 Å	9,36 Å	9,35 Å	9,52 Å
$\Delta$ . . . . .	—	$\Delta a + 0,6\%$ $\Delta b - 1,0\%$	+ 7,4 %	+ 7,4 %	+ 9,3 %
Radius des Metall- kations . . . . .	—	0,57 Å	0,78 Å	0,78 Å	0,82 Å

\*  $a_{\text{hex.}} = 3,11 \text{ Å}^{15}; = 3,114 \text{ Å}^9; = 3,142 \text{ Å}^{11}; = 3,125 \pm 0,005 \text{ Å}^7$ .

\*\* Die Zahlenangaben für  $a$  in Struct. Reports 13, 212, (1950) sind teilweise unrichtig.

\*\*\*  $a_{\text{hex.}} = 3,117 \pm 0,002 \text{ Å}$ .

†  $a_{\text{hex.}} = 3,173 \pm 0,002 \text{ Å}$ .

Am unsichersten dürfte die Rechnung im Falle der Metahalloysitstruktur sein, da hier die Differenzen der  $a$ - und  $b$ -Werte beider Schichten besonders klein sind (in die Berechnung der Krümmungsradien gehen sie als Differenz zweier großer Zahlen ein; vgl. <sup>16</sup>). Für die Krümmung um die  $a$ - und um die  $b$ -Achse ergeben sich nicht nur verschiedene Radien, sondern es wird auch der Sinn der Krümmung ein anderer: bei Krümmung um die  $a$ -Achse liegt die  $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schicht außen, die  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Schicht innen, bei Krümmung um die  $b$ -Achse sind die Verhältnisse — wie bei den übrigen Solenosilikaten — umgekehrt. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Krümmungsradien ist am besten, wenn man ansetzt, daß die Krümmung um die  $a$ -Achse erfolgt (Tabelle 5).

Für die Reihe unserer Solenosilikate ergibt sich gemäß Tabelle 4 ein Gang in der Maschengrößendifferenz, der dem Gang der Ionenradien der Metallkationen entspricht: Nach einem großen Sprung von der Aluminium- zur Magnesiumverbindung folgt der Nickelchrysotil mit praktisch dem Magnesiumchrysotil

gleichen Daten, woraufhin zum Kobaltchrysotil nochmals ein kleiner Sprung zu verzeichnen ist.

Tabelle 5. Berechnete und gemessene „mittlere“ Röhrendurchmesser ( $2r$  in Å)

	Meta- halloysit (Halloysit)	Magne- sium- chrysotil	Nickel- chrysotil	Kobalt- chrysotil
$2r$ berechnet . .	870	125	125	97
$2r$ gemessen . .	650	156	154	101,5
Zahl der Schichten in der Wand	35	11	9	4

Die nunmehr aus den Maschengrößendifferenzenerrechneten  $2r$ -Werte sind in Tabelle 5 den gemessenen „mittleren“

Durchmessern der Röhren gegenübergestellt. Wiederum ist zu betonen, daß die Zahlen für den Metahalloysit mit der größten Unsicherheit behaftet sein dürften, da die Teilchenvermessung wegen der häufigen Aufspaltung und Aufrollung der Röhren — als Folge der Halloysit-Metahalloysit-Umwandlung —, wegen der oft von der Zylindergestalt stark abweichenden Form und der großen Streubreite der Dimensionen auf beträchtliche Schwierigkeiten stößt. Die angegebene Zahl für den gemessenen Rohrdurchmesser  $2r$  wurde durch Mittelwertbildung aus Messungen an 26 Einzelteilchen von BATES<sup>2</sup> erhalten.

Trotzdem fügt sich Metahalloysit (Halloysit) zusammen mit den übrigen Solenosilikaten in eine Reihe ein, die zeigt, daß man das geometrische Modell sinnvoll zur Ausdeutung der gemessenen Krümmungsradien anwenden kann.

Die Krümmungsradien nehmen entsprechend der Ionenradiengröße der Metallkationen ab; mit abnehmendem Krümmungsradius wird auch die Wandstärke bzw. die Zahl der die Wand aufbauenden Doppelschichten kleiner.

Ob eine Diskussion der feineren Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen  $2r$ -Werten berechtigt ist, mag bezweifelt werden können. Mit Bestimmtheit lehnen wir sie ab für den Metahalloysit (Halloysit), in Rücksicht auf die bereits genannten Unsicherheiten in der Teilchenstereometrie. In der Reihe der Chrysotile scheint uns jedoch denkbar, daß der etwas größeren Differenz zwischen Messung und Rechnung bei Magnesium- und Nickelchrysotil gegenüber Kobaltchrysotil aus folgendem Grunde realer Sinn beizumessen sei. Die Rechnung liefert den  $2r$ -Wert derjenigen Doppelschicht, in der die Spannung völlig ausgeglichen ist; eine solche Doppelschicht, die selbstverständlich in der Rohrwand nur *einmal* vertreten sein kann, braucht aber nicht genau mit der „mittleren“ Doppelschicht der Messung übereinzustimmen. Es ist denkbar, daß die Zahl der Doppelschichten, deren Krümmungsradius *kleiner* als der der „ausgeglichenen“ Doppelschicht ist, von derjenigen mit größerem Krümmungsradius abweicht, mit anderen Worten, daß entweder eine Überkompensation oder eine nicht völlige Kompensation der Spannungen bevorzugt wird. Beim Magnesium- und Nickelchrysotil hat die berechnete, spannungsfreie Doppelschicht einen kleineren  $2r$ -Wert als die gemessene, „mittlere“ Doppelschicht, was besagt, daß die Zahl derjenigen Schichten, in denen die Spannungen nicht ganz ausgeglichen sind, größer ist als die Zahl der Doppelschichten, in denen die Spannung überkompensiert wird. Ein solches Ergebnis erscheint durchaus plausibel. Es erscheint ferner verständlich, daß je kleiner die Zahl der Doppelschichten in der Wand überhaupt wird, um so weniger sich solche Unterschiede zwischen über- und unterkompensierten Doppelschichten bemerkbar machen werden: daher ist die Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem  $2r$ -Wert beim Kobaltchrysotil, dessen Wand aus nur vier Doppelschichten aufgebaut wird, besonders gut.

#### Zur Frage der Existenz weiterer Solenosilikate

Die geschilderten Ergebnisse legen die Frage nahe, bis zu welcher Differenz in den Maschengrößen der miteinander kondensierten Netze überhaupt noch ein Solenosilikat gebildet wird. Der untere Grenzwert scheint im Halloysit bzw. Metahalloysit erreicht zu sein: hier sind die Maschengrößen der Metallhydroxyd- und der  $\text{Si}_2\text{O}_5$ -Schicht so wenig unterschiedlich, daß nach den von BATES entwickelten Vorstellungen der Krümmungseffekt bei der Kondensation durch einen Streckungseffekt kompensiert werden kann, den die benachbarte Doppelschicht ausübt. Mithin kann hier eine Biegung nur zustande kommen, wenn die streckenden Kräfte infolge der Anwesenheit von Zwischenschichtenwasser geschwächt werden, wie es im Halloysit der Fall ist. Die Tatsache, daß in diesem Mineral die Maschengrößendifferenzen ein Minimum erreicht haben, die sicherlich damit zusammenhängende große Streubreite der Wandstärken, die Erscheinung, daß durch Austreiben des Zwischengitterwassers die „streckenden“ Kräfte verstärkt werden und damit die Röhrchen aufplatzen — alles dies begründet die Variabilität der Rohrdimensionen und die Schwierigkeit ihrer statistischen Erfassung.

Auf der anderen Seite scheint bei einer Maschengrößendifferenz von etwa 10%, wie sie im Kobaltchrysotil vorliegt, alsbald der obere Grenzwert erreicht zu sein,

bis zu dem sich noch ein Solenosilikat bilden kann. Dafür spricht die Tatsache, daß sich hier nur noch Röhrchen mit sehr geringer Wandstärke aufbauen lassen; dafür spricht ferner, daß die Innendurchmesser in der Chrysotilreihe nicht unter einen Minimumwert von etwa  $2r = 40 \text{ \AA}$  heruntergehen, was offenbar heißt, daß einer weiteren Deformation der Doppelschicht zu großer Widerstand entgegengesetzt wird.

In diesem Sinne läßt sich vielleicht verstehen, wenn die Versuche, einen Mangan(II)chrysotil zu synthetisieren, ohne Erfolg blieben<sup>19, 21</sup>; aber auch die Existenz eines Eisen(II)chrysotiles könnte danach schon fraglich erscheinen (Tabelle 6).

Tabelle 6. Maschengröße  $a$  und  $b$  weiterer Metallhydroxydschichten gegenüber dem  $\text{Si}_2\text{O}_5$ -Netz und ihre Differenzen  $\Delta$  in Prozent gegen dieses

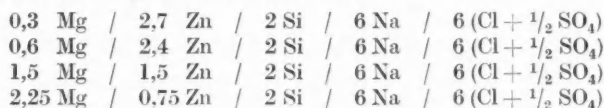
	$\text{Si}_2\text{O}_5$ <sup>20</sup>	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ <sup>4, 6, 14</sup>	$\text{Mn}(\text{OH})_2$ <sup>1, 15</sup>
$a$ . . .	5,03 Å	5,65 Å	5,79 Å
$b$ . . .	8,71 Å	9,78 Å	10,02 Å
$\Delta$ . . .	—	12,3 %	15,1 %
$r_{\text{Kation}}$	—	0,83 Å	0,91 Å

Für einen Eisen(II)chrysotil würde sich der Durchmesser der „ausgeglichenen“ Doppelschicht zu  $2r = 78 \text{ \AA}$ , für einen Mangan(II)chrysotil zu  $2r = 66 \text{ \AA}$  errechnen.

Unter den gleichen Bedingungen, unter denen die Chrysotiltypen entstehen, konnte, obwohl die Ionenradien von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  übereinstimmen, ein Zinkchrysotil nicht synthetisiert werden. An

seiner Statt bilden sich im hydrothermalen Experiment Willemit oder bei niedrigeren Temperaturen Hemimorphit<sup>19, 21</sup>. Diese Sonderstellung des Zinks ist offenbar aus seiner Neigung heraus zu verstehen, gegen Sauerstoff- und Hydroxylionen Viererkoordination zu betätigen. Ein Zinkhydroxyd vom Cadmiumjodidtyp, das in der Lage wäre, durch Kondensation mit  $\text{H}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Netzen ein Zinkchrysotilgitter aufzubauen, ist zwar als  $\alpha$ -Form mit  $a_{\text{hex.}} = 3 \cdot 14 \text{ \AA}$  bekannt<sup>5</sup>; es ist jedoch instabil gegenüber der  $\epsilon$ -Modifikation, die rhombisch kristallisiert und in der Zink Viererkoordination gegen die Hydroxylionen betätigt (<sup>13</sup>, dort auch ältere Literatur). Unter den Bedingungen unserer Chrysotilsynthese entsteht  $\alpha$ -Zinkhydroxyd nicht: eine Fällung von Zinksulfatlösung mit Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis ergab nach 12stündigem Erhitzen auf  $300^\circ \text{C}$  und 90 at Zinkoxyd (Wurtzittyp).

Da nach NATTA und PASSERINI<sup>15</sup> Mischkristalle von Magnesiumhydroxyd und Zinkhydroxyd Cadmiumjodid-Struktur haben, wurde versucht, die  $\alpha$ -Form des Zinkhydroxydes durch gemeinsame Fällung mit Magnesiumhydroxyd zu stabilisieren und den Mischkristall mit  $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Anionen zu kondensieren. Jedoch gaben Fällungsprodukte von Magnesiumchlorid- und Zinksulfatlösungen mit Wasserglas und Natronlauge im Atomverhältnis



beim Erhitzen auf  $300\text{--}350^\circ$  und etwa 90—160 at wiederum nur Willemit, im Gemisch mit Magnesiumchrysotil<sup>19</sup>. Die Neigung des Zinks, Viererkoordination gegenüber Sauerstoff und Hydroxylionen zu betätigen, ist also sehr ausgeprägt und steht der Bildung eines Zinkchrysotiles im Wege.

Als Mineral ist Zinkchrysotil ebensowenig wie Kobaltchrysotil bekanntgeworden. Lediglich im Sauconit<sup>8</sup> liegt ein Mineral vor, das ein Zinkhydroxosilikat, und zwar vom Montmorillonittyp, darstellt und Zink in oktaedrischer Umgebung von

Hydroxylionen enthält. Auch in den oktaedrischen Lücken von Kaolinit und in Montmorilloniten finden sich kleine Zinkgehalte. Es kann daher als nicht ganz ausgeschlossen angesehen werden, daß unter besonderen Bedingungen, wenn vielleicht auch nicht als stabile Phase, ein Zinkchrysotil bildungsfähig ist, zumal, wie WEDEPOHL<sup>22</sup> dargetan hat, Zink eher als gegenüber Sauerstoff in Bindung an Hydroxylionendipole geneigt sein wird, die Koordinationszahl 6 anzunehmen.

Die Frage, ob noch andere Metallkationen geeigneter Radiengröße Solenosilikate zu bilden vermögen, bedarf weiterer experimenteller Bearbeitung.

### Literatur

- <sup>1</sup> AMINOFF, G.: Über die Kristallstruktur des Pyrochroites. *Geol. Fören. Stockholm Förh.* **41**, 407 (1919).
- <sup>2</sup> BATES, TH. F., F. A. HILDEBRAND and A. SWINEFORD: Morphology and structure of endellite and halloysite. *Amer. Mineral.* **35**, 463 (1950).
- <sup>3</sup> BATES, TH. F., and J. J. COMER: Further observations on the morphology of chrysotile and halloysite. *Proc. Sixth National Conference on Clay and Clay Minerals*, S. 237. 1957.
- <sup>4</sup> CLARK, L. M., A. G. M. HEDLEY and J. R. ROBINSON: Crystalline magnesium and ferrous hydroxydes. *J. Soc. chem. Ind.* **63**, 208 (1944).
- <sup>5</sup> FEITKNECHT, W.: Die Struktur des  $\alpha$ -Zinkhydroxyds. *Z. Kristallogr.* **84**, 173 (1933).
- <sup>6</sup> FEITKNECHT, W., u. G. KELLER: Über die dunkelgrünen Hydroxyverbindungen des Eisens. *Z. anorg. allg. Chem.* **262**, 61 (1950).
- <sup>7</sup> GARRIDO, J.: Sur la brucite fibreuse. *Z. Kristallogr.* **95**, 189 (1936).
- <sup>8</sup> JASMUND, K.: Die silicatischen Tonminerale. Monographien zu „Angewandte Chemie“, Nr 60, 2. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie 1955.
- <sup>9</sup> LEVI, G. R., u. A. FERRARI: Die Kristallstruktur des Hydrates und Carbonates des Magnesiums. *Rend. Accad. naz. Lincei* **33**, 397 (1921).
- <sup>10</sup> LOTMAR, W., u. W. FEITKNECHT: Über Änderungen der Ionenabstände in Hydroxyd-Schichtengittern. *Z. Kristallogr. A* **93**, 368 (1936).
- <sup>11</sup> MEGAW, H. D.: Die thermische Ausdehnung gewisser Kristalle mit Schichtengittern. *Proc. roy. Soc. A* **142**, 198 (1933).
- <sup>12</sup> MEGAW, H. D.: Die Kristallstruktur des Hydrargillites  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . *Z. Kristallogr. A* **87**, 185 (1934).
- <sup>13</sup> MEGAW, H. D.: Die Struktur des kristallisierten Zinkhydroxydes  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . *Z. Kristallogr.* **90**, 283 (1935).
- <sup>14</sup> NATTA, G., u. E. CASAZZA: Kristall- und Atomstruktur des Ferrohydrates. *Rend. Accad. naz. Lincei* **5**, 803 (1927).
- <sup>15</sup> NATTA, G., e L. PASSERINI: Soluzioni solide per precipitazione I. *Gazz. chim. ital.* **58**, 597 (1928).
- <sup>16</sup> NOLL, W., u. H. KIRCHER: Über die Morphologie von Asbesten und ihren Zusammenhang mit der Kristallstruktur. *Neues Jb. Mineral. Mh.* **1951**, 219.
- <sup>17</sup> NOLL, W., H. KIRCHER u. W. SYBERTZ: Ein weiteres Solenosilikat: Kobaltchrysotil. *Naturwiss.* **45**, 489 (1958).
- <sup>18</sup> NOLL, W., H. KIRCHER u. W. SYBERTZ: Adsorptionsvermögen und spezifische Oberfläche von Silikaten mit röhrenförmig gebauten Primärkristallen. *Kolloid. Z.* **157**, 1 (1958).
- <sup>19</sup> NOLL, W.: Unveröffentlichte Untersuchungen.
- <sup>20</sup> PAULING, L.: The structure of the micas and related minerals. *Proc. nat. Acad. Sci. (Wash.)* **16**, 123 (1930).
- <sup>21</sup> ROY, D. M., and R. ROY: An experimental study of the formation and properties of the synthetic serpentines and related layer silicate minerals. *Amer. Mineral.* **39**, 957 (1954).
- <sup>22</sup> WEDEPOHL, K. H.: Untersuchungen zur Geochemie des Zinks. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **3**, 93 (1953).

Prof. Dr. W. NOLL,

Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium der Farbenfabriken Bayer,  
Leverkusen



Aus dem Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Göttingen

## Beitrag zur Petrographie der Oberharzer Kulmgrauwacke

Von

**BERNHARD MATTIAT**

Mit 17 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. Februar 1960)

### Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung . . . . .	242
II. Zur Geologie . . . . .	243
III. Wahl und Beschreibung der Aufschlüsse . . . . .	243
IV. Makroskopische Beschreibung . . . . .	246
V. Untersuchung der Tonschiefer . . . . .	250
VI. Mikroskopischer Befund . . . . .	252
VII. Quantitative chemische Analyse . . . . .	272
VIII. Diskussion der Untersuchungsergebnisse . . . . .	274
Zusammenfassung . . . . .	278
Literatur . . . . .	278

### I. Einleitung

Der Begriff „Grauwacke“ hat vor etwa 120 Jahren Eingang in die geologische und mineralogische Fachwelt gefunden. Es wird damit ein klastisches Gestein bezeichnet, das neben selbständigen Mineralen auch noch Gesteinsbruchstücke verschiedenster Herkunft enthält. Der Rahmen für die Korngröße derartiger Gesteine ist sehr weit gespannt. Es können innerhalb eines Komplexes sowohl konglomeratistische Typen auftreten, als auch solche mit der mittleren Korngröße eines Feinsandes.

Im nord- und westdeutschen Raum sind es besonders zwei Gesteinskomplexe, die seit langer Zeit als „Grauwacke“ bezeichnet werden. Es sind das die „Tanner Grauwacke“, die hauptsächlich im Südharz aufgeschlossen ist, und die „Kulm-grauwacke“, die große Gebiete des Nordwestharzes aufbaut und ferner im Rheinischen Schiefergebirge weit verbreitet ist.

Besonders von geologischer Seite sind inzwischen verschiedene wertvolle Arbeiten, meist mit dem Ziel einer stratigraphischen Gliederung der Grauwacken dieser Gebiete, geleistet worden.

Eine gründliche mineralogisch-petrographische Untersuchung dieser Gesteine blieb bis vor wenigen Jahren aus. Die 1953 erschienene Arbeit von HELMBOLDT<sup>15</sup> war ein erster Schritt in dieser Richtung. Die Tatsache, daß dieser Beitrag erst so spät erschien, wird von HELMBOLD mit Recht durch die mannigfaltigen Schwierigkeiten erklärt, die dieses Gestein einer genauen quantitativen Untersuchung entgegensetzt.

Es lag nun nahe, die in dem uns zugänglichen Teil des Harzes in weit größerem Maße aufgeschlossene Kulmgrauwacke ebenfalls einer mineralogisch-petrographischen Untersuchung zu unterziehen.

Ziel dieser Untersuchung war es, mit den verschiedensten mineralogisch-petrographischen Methoden wesentliche Charakteristika für dieses Gestein



herauszuarbeiten, das ja eines der ersten war, für das man den Namen Grauwanke anwendete. Außer dieser reinen Charakterisierung sollte eine Deutung seiner Entstehungsbedingungen versucht werden.

## II. Zur Geologie

Versuche zur stratigraphischen Gliederung der Kulmgrauwanke im Oberharz gehen bis in die achtziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts zurück. v. GROD-DECK (1883): Liegendste konglomeratfreie „Clausthaler Grauwanke“ und hangende konglomeratführende „Grunder Grauwanke“.

Tektonische Verhältnisse, relative Fossilarmut und rasche Faciesänderungen erschwerten die Arbeit immer wieder.

Seit etwa 1949 ist dieses Gebiet Ziel gründlicher Untersuchungen durch das Amt für Bodenforschung in Hannover. Ausgangspunkt für diese neuen Versuche einer Gliederung des Oberharzer Kulm ist die paläontologische Gliederung des Karbon durch H. SCHMIDT<sup>37</sup> (1925). Danach erwiesen sich Leitformen von Goniatiten der striatus- und granosus-Gruppe für die Gliederung der Kulmstufe III im Oberharz als brauchbar.

So gehen diese neuesten geologischen Forschungen im Oberharzer Kulm von rein paläontologischen Gesichtspunkten aus und führen zu dem Bild eines Meeresbeckens, das man als Saumtiefe der „Mitteldutschen Schwelle“ ansehen kann, und das mit deren fortschreitender Hebung (Visé) von SE her immer mehr eingeengt und aufgefüllt wird.

Der Entwurf eines neuen Faciesschemas durch H. SCHNEIDER<sup>38</sup> zeigt, „wie die Grauwanke in Form von dachziegelartig sich überlappenden Vorschüttungslinsen generell von SE nach NW fortschreitend, und ein nicht allzu tiefes Meeresbecken vom Küstensaume her nach und nach auffüllend, abgelagert wurde“.

## III. Wahl und Beschreibung der Aufschlüsse

Bei Berücksichtigung der oben beschriebenen geologischen Situation und in Hinblick auf die Zeit, die mir für diese Arbeit zur Verfügung stand, schien es mir sinnvoll, bei der Auswahl der Aufschlüsse so vorzugehen, daß ich mir aus jeder stratigraphischen Einheit mindestens einen Aufschluß aussuchte. Für die Detailuntersuchung wählte ich einen aus der tiefsten (III  $\beta$ 3) und einen aus der höchsten (III  $\gamma$ ) grauwankeführenden Kulmstufe dieses Gebietes aus.

Es sind das in stratigraphischer Reihenfolge:

1. Ein Aufschluß in einem kleinen Seitental des Siebertales NE vom Ort Sieber (III  $\alpha$  ?) (Blatt Riefensbeek).
2. Ein kleiner Aufschluß am Tellertalskopf unterhalb des Stöberhai. Die meist mittelkörnigen Grauwancken sind hier auffallend frisch und zeigen in den Stichproben einen auffallend hohen Schwermineralgehalt (besonders Zirkon). Auch dieser Steinbruch ist stratigraphisch nicht sicher, vermutungsweise gehört er in die Zone III  $\alpha$  (Blatt Zorge).
3. Der klassische Konglomerataufschluß an der Südseite der Sösetalsperre am Sösekopf (III  $\beta$ 3) (Blatt Osterode).
4. Der Aufschluß an der Altenauer Vorsperre der Okertalsperre (Blatt Zellerfeld).
5. Der Aufschluß am Engelntalskopf am Nordufer der Sösetalsperre (III  $\beta$ 3) (Blatt Osterode).

6. Der Aufschluß: Jungscher Steinbruch SW von Wildemann im Innerstetal (Grenze III $\beta$ 5/6—7) (Blatt Zellerfeld).

7. Der Aufschluß Steigertal, ein Seitental des Innerstetales nördlich von Lautenthal (III $\beta$ 7) (Blatt Seesen).

8. Ein Aufschluß im großen Steinkertal (III $\gamma$ ) (Blatt Lutter am Bbg.).

9. Ein Aufschluß im Oberen Schildautal östlich von Seesen.

Bei den Aufschlüssen 4 und 8 entnahm ich jeder Schicht mindestens eine Probe orientiert (Abb. 1).

#### *Aufschluß Okertalsperre Altenauer Sperrmauer (Ok I)*

Es handelt sich hier um einen Straßenaufschluß unmittelbar an der Altenauer Vorsperre der Okertalsperre an der SW-Spitze des Ochsenberges. Stratigraphisch gehört er zur Kulmstufe III $\beta$  3. Die Lagerungsverhältnisse sind hier eindeutig und wenig gestört.

Der Bruch erstreckt sich an der Ostseite des alten Flußbettes etwa 40 m von NNE nach SSW. Die Schichten haben ein durchschnittliches Einfallen von 30—40° nach SSE.

Die Probenahme begann willkürlich genau gegenüber dem nördlichen Brückenpfeiler.

Als Liegendes haben wir hier eine etwa 15 m mächtige Bank massiger mittelkörniger Grauwacke.

Darunter wechsellagern in

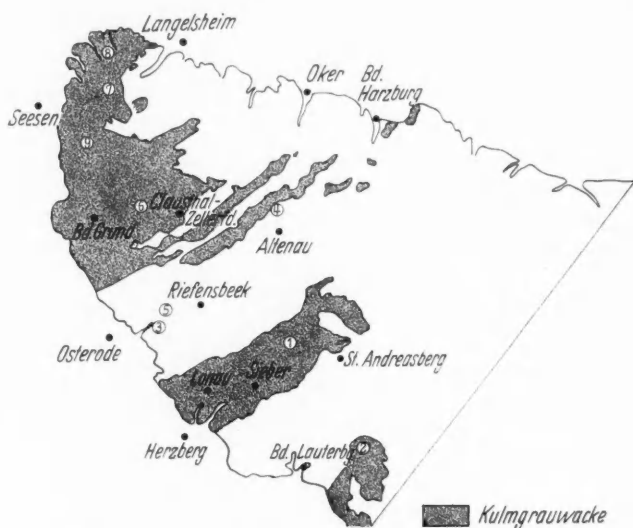


Abb. 1. NW-Harz. Lageskizze für die einzelnen Aufschlüsse

Schichten von ca. 5—20 cm Mächtigkeit feine Grauwacken mit Tonschiefer. Die Probenahme ging bis zu einer deutlichen Störung im SSW-Teil des Aufschlusses. Im einzelnen baut sich der Aufschluß vom Hangenden zum Liegenden aus folgenden Schichten auf (Abb. 2).

#### *Aufschluß Großes Steinkertal (GrSt. IV)*

Dieser Aufschluß liegt in der äußersten NW-Spitze des Harzes an der Ostseite des Großen Steinkertales an der Westflanke des Steimker Berges. Stratigraphisch gehört er in die Kulmstufe III $\gamma$ .

Der Gesamtaufschluß umfaßt beim derzeitigen Stand des Abbaues fünf einzelne Brüche. In diesen Brüchen ist bankige, meist mittelkörnige, feste Grauwacke anstehend. Den Bänken sind feine Tonlagen z. T. mit Pflanzenhäcksel zwischengeschaltet. Zwischen den einzelnen Brüchen wurden mächtige Tonschiefer- und Wechsellagerungspakete beim Abbau stengelassen.

Die Probenahme erfolgte im oberen südlichen Bruch (Bruch Nr. IV). Der Aufschluß hat eine Breite von 40 m und eine Höhe von 12—15 m. Das Einfallen

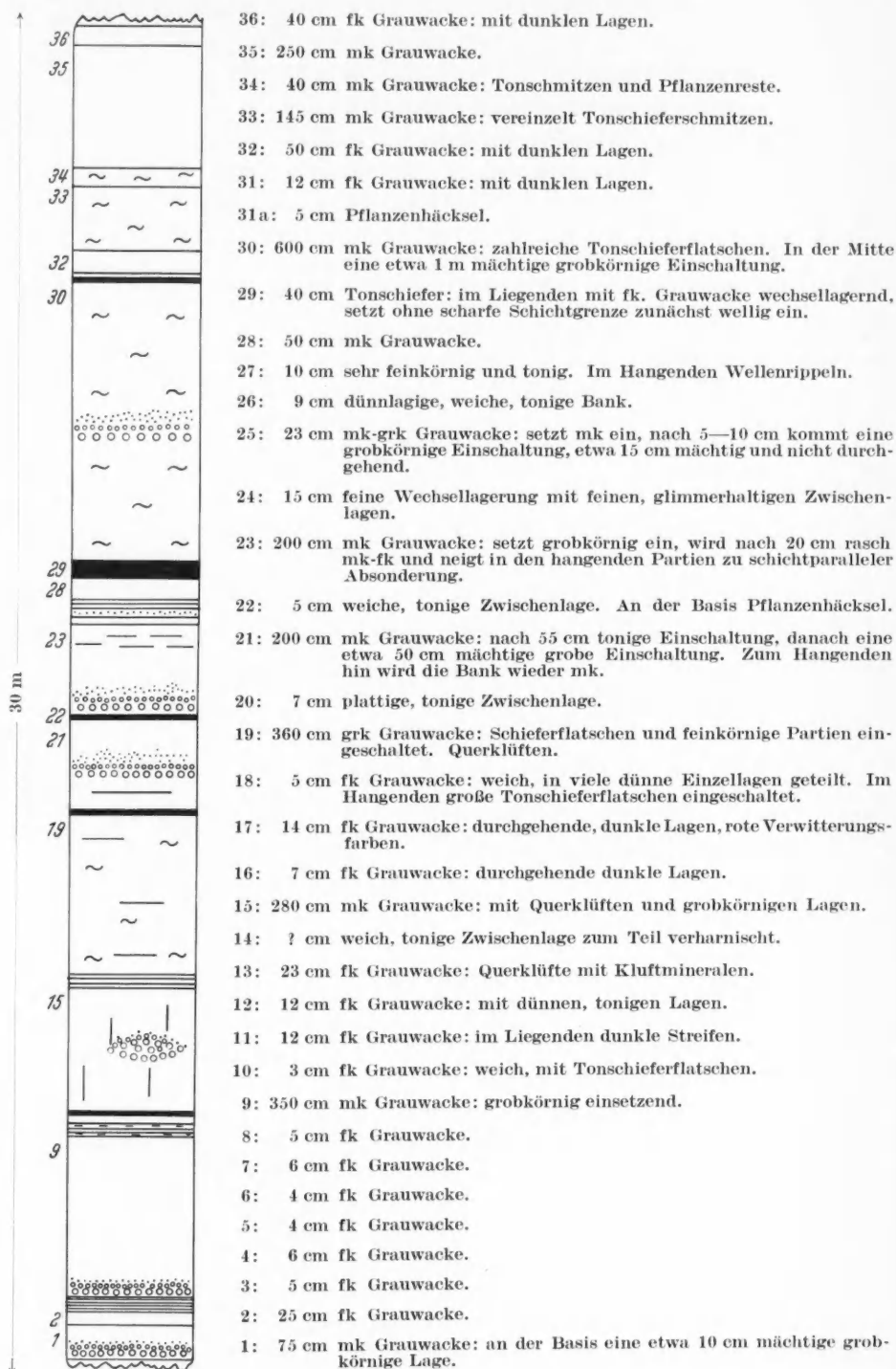


Abb. 2. Blockprofil, Aufschluß Ok I, Okertalsperre, Altenauer Vorsperre

der Schichten ist hier wie in den übrigen Brüchen steil ( $105^\circ$ ) nach NW überkippt. Das Streichen verläuft etwa  $45^\circ$  nach NE. Die Tatsache der Überkipfung ist hier leicht festzustellen, wenn man die Eigenschaft vieler Grauwackebänke beachtet: im Liegenden grobkörnig und in wulstiger Ausbildung einzusetzen. Eine weitere Beobachtung, die zu demselben Schluß führt, ist die, daß Schicht Nr. 48 in ihrer hangenden Schichtfläche tonig ausgebildet ist, und eigenartige Vertiefungen aufweist, ähnlich wie man sie am Boden von Wattenmeeren beobachten kann.



Abb. 3. Tonig ausgebildete Liegendfläche einer Grauwackebank mit verschiedenen, sich zum Teil überschneidenden „drag markings“ im Sinne von PH. H. KUENEN. Aufschluß Großes Steinkertal, nördliche Flanke von Bruch Nr. IV aufgenommen am 16. 8. 58

Er beginnt nach einem etwa 10 m mächtigen Tonschieferpaket, das seine nördliche Flanke bildet. Im Bruch stehend, sieht man in nördlicher Richtung auf die tonig ausgebildete gewaltige Liegendfläche einer Grauwackeschicht (Abb. 3).

Der Aufschluß ist vom geologisch Hangenden zum Liegenden folgendermaßen aufgebaut (Abb. 4).

#### IV. Makroskopische Beschreibung

Die Erscheinungsbilder der Oberharzer Kulmgrauwacke sind sehr mannigfaltig. Im allgemeinen handelt es sich um ein bankig anstehendes im frischen Zustand grau bis graugrün aussehendes Gestein mit großer Bruchfestigkeit. Es überwiegen die mittelkörnigen Typen, deren Korngrößen kaum über 0,65 mm hinausgehen.

Von dieser Ausbildungsform gibt es besonders im Hinblick auf die Korngröße allerlei Abweichungen. Nicht selten sind Einschaltungen von grobkörnigen Lagen in sonst mittelkörnig ausgebildeten Grauwackebänken. Sie bestehen im wesentlichen aus nicht besonders gut gerundeten Quarzen, Feldspäten, Gesteinsbruchstücken und dunkelgrauem Zwischenmittel. Der Durchmesser der groben Körner

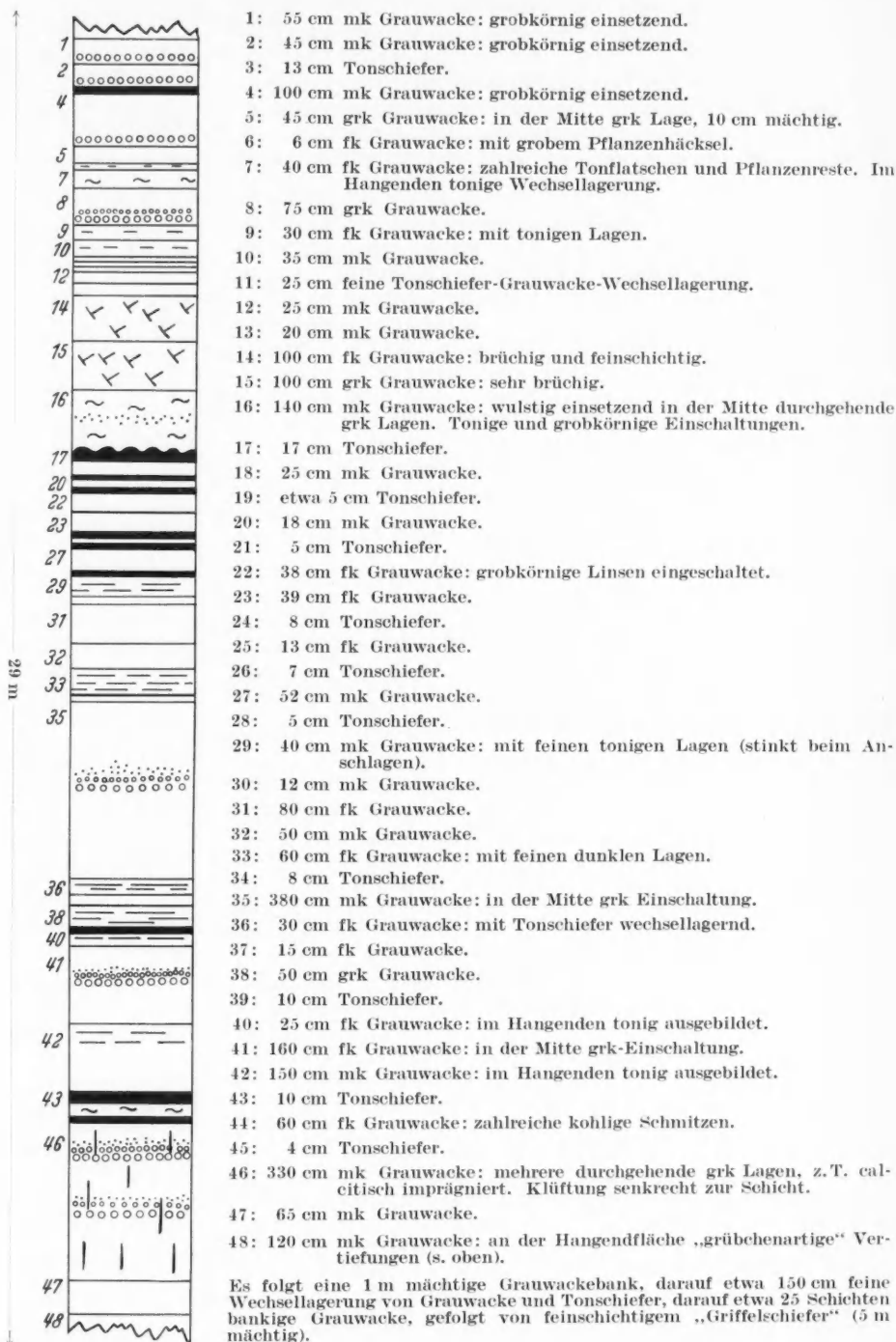


Abb. 4. Blockprofil, Aufschuß Gr. St. IV, Großes Steinkertal

kann 4 mm und mehr betragen. Sie gehören also schon in den Bereich des Feinkieses. Diese Lagen sind nicht immer durchgehend. Sie setzen in der Regel mit scharfer Grenze zum Liegenden ein und erleiden dann eine kontinuierliche Korngrößenabnahme zum Hangenden hin (Abb. 5).

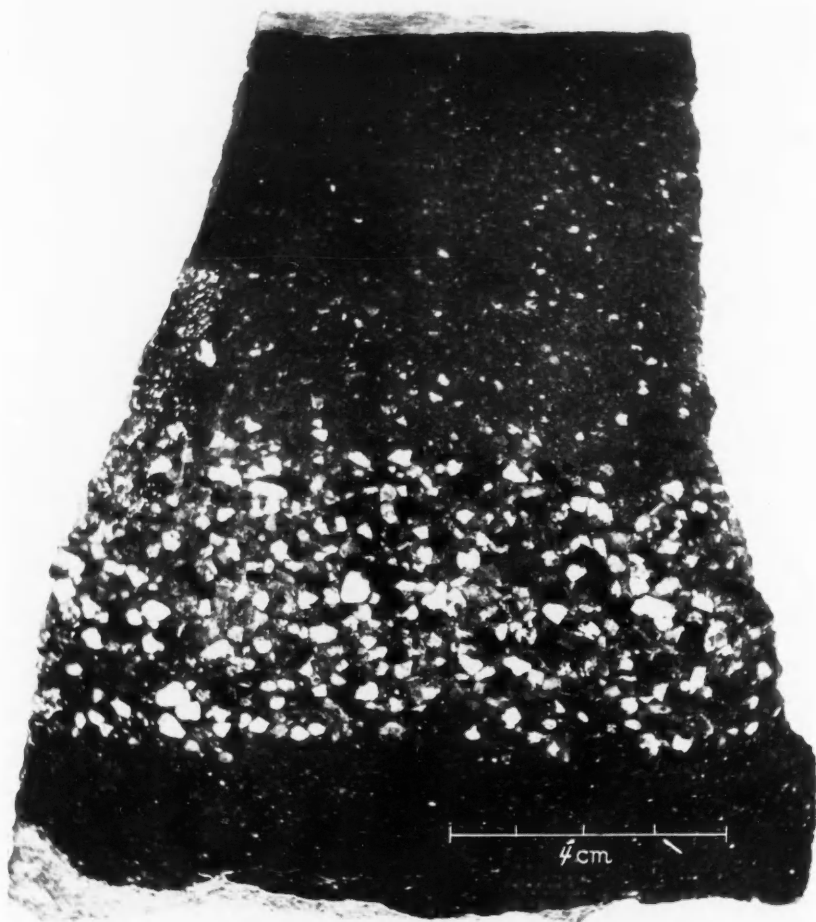


Abb. 5. Grobkörnige Einschaltung in sonst mittelkörniger Grauwacke. Scharfe Abgrenzung zum Liegenden, weniger scharfe Grenze zum Hangenden. Probe: Gr.St. IV/5

Nicht immer verläuft diese scharfe Liegendgrenze schichtparallel, wie Abb. 6 zeigt. Die Liegendgrenze ist zwar auch hier scharf ausgeprägt, aber sie ist nicht mehr schichtparallel. Man hat den Eindruck, als sei diese grobkörnige Lage irgendwie gestaucht, oder unter turbulenten Verhältnissen abgelagert worden. Eine exakte Deutung derartiger Erscheinungen ist deshalb schwierig, weil man die dritte Dimension nicht sehen kann. — In mächtigen Bänken können sich grobe Einschaltungen einige Male wiederholen.

Eine verbreitete Erscheinung in den von mir untersuchten Aufschlüssen sind mittelkörnige Grauwackebänke, die meist nach einer dünnen Tonschieferzwischenschicht in wulstiger Ausbildung zunächst sehr grobkörnig einsetzen und dann zum



Hangenden hin kontinuierlich feinkörniger werden. Manchmal sind nur die untersten Vertiefungen derartiger Schichten mit grobem Material ausgefüllt.

Zwischen diesen sehr grobkörnigen Ausbildungsformen und den mittelhörnigen sind in bezug auf die Korngröße alle Übergänge möglich. Derartige grobkörnige Grauwacken bilden auch durchgehende Bänke, ohne daß sie eine deutliche Korngrößenabnahme zum Hangenden hin erkennen lassen.

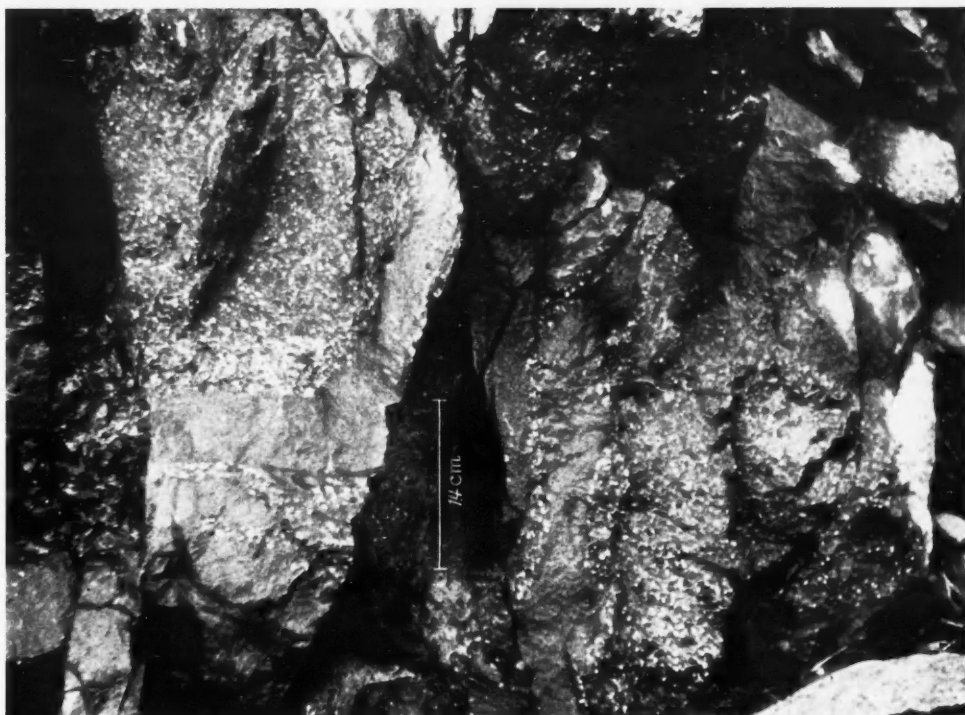


Abb. 6. Grobkörnige Einschaltung in sonst mittelhörniger Grauwacke in „turbulenter“ Ausbildung.  
Probe: Ok I/9

In ihrer feinkörnigen Ausbildung geht die Kulmgrauwacke fast bis zu einem sandigen Tonschiefer. Gesteinsbruchstücke treten ganz zurück. Hauptbestandteile sind kantige Quarze, Feldspäte und Glimmer in einer tonig-chloritischen Grundmasse. Sehr feinkörnige Grauwacken zeigen oft feinste Wechsellagerungen mit tonigem Material.

Zwischen die einzelnen Grauwackebänke schalten sich in der Regel dünne Lagen eines weichen Tonschiefers, die oft Pflanzenhäckschen enthalten. Meistens sind sie nur einige Zentimeter mächtig.

Ein besonderer Typ sind die grobkonglomeratisch ausgebildeten Grauwacken am Südufer der Sösetalsperre mit z. T. gut gerundeten Geröllen bis zu dem-Größe. Sie wurden von mir besonders zu Vergleichsuntersuchungen herangezogen, da ihre groben Gerölle leichter Schlüsse auf das Ursprungsgestein zulassen als die kleinen Gesteinsbruchstücke in den feinkörniger ausgebildeten Kulmgrauwacken.

Sowohl Wellenrippeln als auch Vertiefungen, ähnlich wie sie rezent am Boden des Wattenmeeres zu beobachten sind, wurden an verschiedenen Schichtoberflächen aus verschiedenen Aufschlüssen beobachtet.

### V. Untersuchung der Tonschiefer

Wie schon im vorausgegangenen Abschnitt erwähnt, sind den Grauwackebänken mehr oder weniger reine Tonschiefer zwischengeschaltet. Diese dunkelgrauen Tonschiefer zeigen plattige bis muschelige Absonderung parallel zur Schichtung. Wo sie besonderer tektonischer Beanspruchung ausgesetzt waren, sind sie auch quer zur Schichtung geschiefert.



Abb. 7. „Tonschieferflatschen“ in grobkörniger Grauwacke. Probe: Ok I

Aus den Aufschlüssen Großes Steinkertal und Okertalsperre wurden Proben dieses Tonschiefers untersucht.

Außer diesen zwischengeschalteten Tonschiefern kommen große Tonschieferflatschen oft innerhalb grobkörniger Grauwackebänke vor. Diese Flatschen sind detritisch. Sie sind dunkler als die oben erwähnten zwischengeschalteten Tonschiefer, sie sind oft plastisch verformt und zeigen an ihren Außenflächen häufig fettig glänzende Harnischbildung. In ihrer Größe fallen sie völlig aus dem Rahmen der durchschnittlichen Korngröße der Bank, in die sie eingelagert wurden (Abb. 7).

Beide Arten von Tonschiefer wurden mikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Für die röntgenographische Untersuchung im Goniometer wurden neben Pulverpräparaten Anschliffe parallel zur Schichtung verwendet. Diese Anschliffe stellen „natürliche Texturpräparate“ dar, was bei der Auswertung der Diagramme deutlich zum Ausdruck kam. Die Diagramme wurden mit Eichdiagrammen verglichen. Der Mineralbestand der Proben wurde auf diese Weise halb quantitativ abgeschätzt. Von den Proben, die nach den Goniometerdiagrammen Kaolinit vermuten ließen, wurden außerdem Texturpräparate mit der Guinier-Kamera nach v. WOLFF untersucht.

Im mikroskopischen Dünnschliffbild zeigen die *Tonschiefer* eine Grundmasse, bestehend aus sehr feinen Schüppchen von Chlorit und Glimmer, dazwischen z. T. etwas größere ( $\varnothing$  ca.  $25\mu$ ) meist scharfkantige Quarze und Feldspäte und etwa 5% opake Substanz.

Bei den Glimmern handelt es sich hauptsächlich um Muskovit, daneben kommt aber auch Biotit vor. Sie sind  $\pm$  in die Schichtung eingeregelt. Quarz kommt zuweilen in sehr langen Splittern vor (z. B.  $90:8\mu$ ). Bei den Feldspäten, die in sehr unterschiedlichem Erhaltungszustand vorkommen, handelt es sich, soweit es sich nach Lichtbrechung und Auslöschungsschiefe bestimmen ließ, hauptsächlich um saure Plagioklase. Eindeutige Neubildungen konnten nicht beobachtet werden. Bei der opaken Substanz dürfte es sich nach ihrer Reflektion im Auflicht zum größten Teil um Pyrit handeln. Feine, etwas grobkörnigere ( $\varnothing$  etwa  $30\mu$ ), quarz- und feldspatreichere Lagen mit einer durchschnittlichen Breite von etwa  $150\mu$  wechseln oft mit dunkleren, die wieder reicher an Chlorit und Glimmer sind. Manchmal zeigen derartige Lagen eine leichte Spezialfältelung.

An Schwermineralen wurden neben Pyrit, Apatit, Zirkon und Rutil (vielleicht auch Chromit) beobachtet.

Die eingelagerten *Tonschieferflatschen* zeigen mikroskopisch schon einen auffällig höheren Gehalt an relativ großen Muskovitschüppchen. Chlorit, Quarz und Feldspat treten mehr zurück.

Die Feldspäte sind auch hier zum größten Teil saure Plagioklase. Es kommen sowohl stark serizitisierte als auch vollkommen frische Individuen vor. Neubildungen wurden auch hier nicht beobachtet.

An Schwermineralen wurde Pyrit, Apatit, Zirkon und Rutil gefunden.

Opakes Material ist reichlich vertreten. Neben Pyrit ist hier anscheinend auch viel organische Substanz vorhanden. Das Gefüge erscheint lockerer und weniger geregelt als bei den oben beschriebenen Tonschiefern. In ihrer inneren und äußeren Struktur machen diese Tonschieferflatschen ganz den Eindruck, als seien sie in halb verfestigtem Zustand ins Sediment gelangt.

Die Goniometeraufnahmen beider Tonschieferarten wurden mit Eichaufnahmen verglichen, und ihr Gehalt an Quarz, Feldspat, Chlorit und Glimmer halbquantitativ abgeschätzt. Die Ergebnisse dieser Abschätzung gibt die Tabelle 1 wieder.

Tabelle 1

Komponenten	Probe I %	Probe II %	Probe III %	Probe IV %	Probe V %	Probe VI %
Quarz . . . .	25	25	20	30	15	20
Feldspat . . .	20	20	20	35	25	25
Chlorit . . . .	35	35	35	30	25	25
Glimmer . . .	20	20	25	15	35	30

Probe I: Tonschieferzwischenlage aus dem Aufschluß Großes Steinkertal. Probe II: Tonschieferzwischenlage aus dem Aufschluß Großes Steinkertal. Probe III: Tonschieferzwischenlage aus dem Aufschluß Ok I. Probe IV: Tonschieferzwischenlage aus dem Aufschluß Großes Steinkertal. Probe V: Tonschieferflatschen, gesammelt aus verschiedenen Grau- wackebänken des Aufschlusses Okertalsperre (Ok I). Probe VI: Tonschieferflatsche aus Schicht Nr. 30 im Aufschluß Okertalsperre (Ok I).

Bei aller Vorsicht, die derartigen Abschätzungen gegenüber angebracht ist, kann man mit Sicherheit sagen, daß in den Tonschieferflatschen weniger Chlorit, jedoch mehr Glimmer (Muskovit) vorhanden ist als in den den Grau- wackebänken zwischengeschalteten Tonschiefern.

Dazukommt, daß bei den Goniometerdiagrammen der Proben V und VI der Reflex bei  $2,39\text{\AA}$ , der der VI. Ordnung von Chlorit entspricht, relativ stark

ausgeprägt war. Da in diesen Bereich auch der Reflex der III. Ordnung vom Kaolinit fällt, lag der Verdacht nahe, daß die Tonschieferflatschen einen meßbaren Gehalt an Kaolinit haben. Dieser Verdacht wurde durch Texturaufnahmen mit der Guinier-Kamera nach v. WOLFF geprüft und insofern noch verstärkt, als bei allen Aufnahmen im Bereich von 1,49 Å eine schwache, aber noch deutlich erkennbare Linie auszumachen ist. Danach ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Tonschieferflatschen einen geringen Kaolinitgehalt besitzen und sich auch dadurch von den Tonschiefern, die den Grauwackebänken zwischengeschaltet sind, unterscheiden.

## VI. Mikroskopischer Befund

### 1. Methodik

Für die mikroskopische Auszählung wählte ich das Punktzählverfahren nach GLAGOLEW<sup>12</sup>. Dieses Verfahren wurde von F. CHAYES<sup>3</sup> eingehend auf seine Anwendbarkeit für Dünnschliffanalysen geprüft und beschrieben. Eine eingehende mathematische Abhandlung bietet eine Veröffentlichung von F. CHAYES und H. W. FAIRBRAIRN<sup>4</sup> (1951).

Nach Untersuchungen über die Reproduzierbarkeit an verschiedensten Typen der Kulmgrauwacke, ergab sich eine untere Genauigkeitsgrenze von 1500 Punkten pro Schliff. Bei den von mir ausgezählten Schliffen liegt die Anzahl der Punkte zwischen 1500 und 2500 pro Schliff. Die Dünnschliffe wurden von Proben hergestellt, deren Orientierung bekannt war. Sie wurden quer zur Schichtung ausgezählt.

Bei den Aufschlüssen Ok I und Gr.St. IV wurde jeder Schicht mindestens eine charakteristische Probe orientiert entnommen und deren Dünnschliff untersucht.

Die Untersuchung der Korngrößenverteilung geschah nach dem Sehnenschnittverfahren, das von P. SCHNEIDERHÖHN und H. MÜNZNER<sup>32</sup> ausgearbeitet wurde.

Auf seine Anwendbarkeit für die Kulmgrauwacke wurde dieses Verfahren anhand einer grobkörnigen Grauwacke mit calcitischem Bindemittel geprüft.

Diese Probe wurde mit Monochloressigsäure bei Zimmertemperatur behandelt bis aller Calcit herausgelöst war. Von den Restprodukten wurde eine Siebanalyse gemacht. Die Fraktionen  $< 63 \mu$  wurden durch Schlämmanalysen im Atterberg-zylinder getrennt. Das Ergebnis dieser Sieb- und Schlämmanalyse wurde mit dem Ergebnis einer Korngrößenverteilung derselben Probe, das nach dem Sehnenschnittverfahren ermittelt wurde, und bei dem der Calcit nicht berücksichtigt wurde, verglichen.

Der Vergleich zeigt für das Sehnenschnittverfahren eine leichte Überbewertung der größten Fraktion (630—2000  $\mu$ ), eine gute Übereinstimmung bei den mittleren Fraktionen und eine Unterbewertung der feinsten Fraktionen (bis 6,3  $\mu$ ). Die Differenzen, die bei den feinen Fraktionen auftreten, lassen sich jedoch zu einem Teil ausgleichen, wenn man berücksichtigt, daß die Probe stark calcitisierte Feldspäte enthält, die durch die Behandlung mit Monochloressigsäure und durch die anschließende mechanische Beanspruchung durch Schütteln usw. sicher eine Korngrößenverkleinerung gegenüber der mikroskopisch analysierten Probe erlitten haben.

Das Ergebnis dieses Vergleichs zeigt jedenfalls, daß man das Sehnenschnittverfahren auch auf ein Gestein wie die Oberharzer Kulmgrauwacke anwenden kann, wenn man keine übertrieben hohen Anforderungen an die Genauigkeit stellt.

## 2. Beschreibung der Komponenten

**A. Minerale. Quarz.** a) Glatt auslöschende Quarzbruchstücke. Meist kantig. Häufig zeigen sie perlschnurartig angeordnete anscheinend niedriger lichtbrechende winzige Einschlüsse.

b) Undulös auslöschende Quarze. Meist kantig. Auch sie zeigen oft die oben erwähnten perlschnurartigen Einschlüsse.

c) Kataklastischer Quarz. Meist kantige Bruchstücke mit „felderhafter“ Auslöschung: Die Auslöschung geht nicht einheitlich über das Bruchstück hinweg, sondern sie ist innerhalb begrenzter Felder, die ihrerseits oft wieder undulös auslöschend, verschieden. Auch diese Quarze zeigen oft perlschnurartige Einschlüsse, welche die Feldergrenzen glatt durchlaufen. Eine Abgrenzung zum Quarzit c ist in solchen Fällen immer mit Sicherheit möglich. Sonst ist diese Abgrenzung nicht immer eindeutig. Quarz c ist in beiden Brüchen der bei weitem häufigste Quarztyp.

d) Quarzbruchstücke mit auffälligen Einschlüssen, wie Apatit, Zirkon und Turmalin. Auch die in beiden Brüchen häufig auftretenden Quarzbruchstücke mit wurmförmig angeordneten Prochloriten („geldrollenförmig“ bei HELMBOLD!) wurden in dieser Rubrik ausgezählt.

**Feldspat.** Da es bei der Auszählung unmöglich war, jeden Feldspat einzeln zu bestimmen, mußte nach einfachen, ins Auge fallenden äußeren Merkmalen unterschieden werden. Es schälten sich dabei folgende Gruppen heraus:

a) Relativ sauberer Plagioklas, der meist deutliche Zwillingslamellierung zeigt. Es handelt sich in der überwiegenden Mehrheit um Andesin mit einem An-Gehalt um 50%. Ausnahmsweise treten hier auch Oligoklas und Albit auf. Zuweilen finden sich Individuen mit nadelförmigen Apatiteinschlüssen.

b) Orthoklas. Er tritt in wenig zersetzten Einzelindividuen auf. Perthitische Strukturen wurden oft beobachtet.

c) Mikroklin mit deutlicher Kreuzlamellierung. Er tritt in wenig zersetzten Einzelindividuen auf. Zuweilen ist er auch Bestandteil von Granitbruchstücken.

d) Serizitisierter Feldspat, der in seltenen Fällen leichte Chloritisierung zeigt. Es handelt sich in den allermeisten Fällen um Plagioklas mit einem An-Gehalt um 10%. Hin und wieder fallen aber auch Oligoklase mit einem An-Gehalt von etwa 28% unter diese Kategorie. Die Serizitisierung ist oft auf den Spaltflächen besonders ausgeprägt. Nadelförmige bis säulige Apatiteinschlüsse sind keine Seltenheit.

Wo die Lichtbrechung gegenüber Kanadabalsam gemessen wurde, lag  $n'_{\alpha}$  immer darunter, während  $n'_{\gamma}$  in der Größenordnung der Lichtbrechung des Kanadabalsam lag.

e) Calcitisierte Feldspäte, die manchmal Albitisierungserscheinungen zeigen. Calcitisierung tritt in allen Stadien auf. Als Durchschnittswert kann man 20% Calcit annehmen. Bei den Feldspäten handelt es sich um Oligoklas mit einem durchschnittlichen An-Gehalt von 28%. Nach einem Vergleich mit entsprechenden Gesteinsbruchstücken kann man mit Sicherheit annehmen, daß diese calcitisierten Feldspäte in ihrer überwiegenden Mehrheit granitischen Ursprungs sind (s. Granit). Manche Individuen zeigen Apatitnadeln als Einschlüsse.

f) Es handelt sich hier um Feldspäte, die nur an Hand ihres konoskopischen Achsenbildes als solche erkannt wurden. Sie zeigen keinerlei morphologische



Bezugsrichtungen, die eine genaue Bestimmung zulassen. Ihrer Lichtbrechung nach sind es in der überwiegenden Mehrheit Oligoklase mit einem An-Gehalt von 25—30%. Da, wo die Lichtbrechung nicht gemessen werden konnte, ist es durchaus denkbar, daß hin und wieder auch Orthoklase in dieser Rubrik ausgezählt wurden.

Im Anschluß an die Auszählung wurden etwa 60 U-Tisch-Messungen an Feldspäten aller Kategorien durchgeführt. Die An-Gehalte, die oben in den einzelnen Rubriken erwähnt werden, gehen auf diese Messungen zurück, die nach dem Stereogramm nach VON DER KAADEN (Diss. 1951) ausgewertet wurden.

*Glimmer.* a) Muskovit. Er tritt meist in selbständigen Individuen in Form detritischer Schüppchen, die  $150\mu$  erreichen können  $\pm$  in die Schichtung eingeregelt auf.

b) Biotit. Er kommt in detritischen Flasern oder Blättchen vor, die  $\pm$  in die Schichtung eingeregelt sind.

Nicht immer ist der für Biotite übliche Pleochroismus gut ausgeprägt. HELMBOLD hat bei ähnlichen Erscheinungsformen in der Tanner Grauwacke von entfärbten Biotiten gesprochen. Die durchschnittliche Länge der „Flasern“ beträgt  $100\text{—}300\mu$ . Oft wurden in größeren Biotiten Karbonateinschlüsse beobachtet, die ihnen ein gesprenkeltes Aussehen geben. Auch wurden Biotite in allen Stadien der Chloritisierung beobachtet.

c) In diese Rubrik wurden alle Glimmer hineingenommen, die bei der Auszählung keine eindeutige Bestimmung zuließen.

*Chlorit.* Chlorit bildet mit feinen bis feinsten Aggregaten den Hauptanteil des feinkörnigen, „tonigen“ Anteils der Kulmgrauwacke. Ein großer Teil dieser Aggregate wird sicher detritischen Ursprungs sein. Das geht hervor aus den Chloritgehalten der meisten registrierten Gesteinsbruchstücke. — Daneben kommen aber auch mit Sicherheit Neubildungen vor, z. B. bei der Chloritisierung von Glimmern, bei Feldspäten, die teilweise chloritisiert oder von Chlorit „angefressen“ sind und bei Klufftfillungen.

Neben diesem feinen Material kommen größere Chloritflasern mit einer Länge von  $150\text{—}300\mu$  vor, die  $\pm$  in die Schichtung eingeregelt sind. Es handelt sich in den allermeisten Fällen um eisenreiche Glieder der Prochloritreihe. Bei der Behandlung mit Bromoform ( $\rho = 2,90$ ) gehen sie mit in die Schwermineralfraktion.

Diese Chlorite kommen häufig mit karbonatischen Einschlüssen vor, die ihnen ein gesprenkeltes Aussehen verleihen (s. Biotit). Es ist gut möglich, daß diese Chlorite aus Biotiten hervorgegangen sind. Abgesehen von den auch bei vielen Biotiten auftretenden karbonatischen Einschlüssen liegt dieser Gedanke auch deshalb nahe, weil man hin und wieder Biotitflasern beobachtet, die teilweise schon in Prochlorit übergegangen sind. Eine verbreitete Erscheinung in Proben beider Aufschlüsse ist das Auftreten wurmförmiger Prochloritaufwachsungen auf Quarz (s. Quarz d).

*Calcit.* Calcit kommt fast ausschließlich als Sekundärbildung vor, abgesehen von wenigen Beispielen, bei denen es sich offensichtlich um Bruchstücke aus ehemaligen Calcitgängen handelt. Sie wurden dann als Calcit a registriert. Gewöhnlich tritt er in feinverzweigten „Calcitnestern“ auf, die oft ihren Ursprung in calcitisierten Plagioklasen haben. „Calcitnester“ treten überhaupt nur in Proben auf, in denen auch calcitisierte Plagioklase vorkommen. In Extremfällen



(Gr.St. IV/46) können derartige Calcitaggregate zum Bindemittel zwischen den Einzelkomponenten werden. Seltener findet man Calcit in feinen Klüften und Adern. Manchmal ist er dort mit Erz vergesellschaftet.

*Limonit.* Diese Bezeichnung wurde nur dort angewendet, wo dunkle, rötlich-braun durchscheinende Aggregate im feinkörnigen Anteil der Grauwanke auftraten, die sonst nicht näher bestimmt werden konnten.

*Erz.* An Erz tritt hauptsächlich Pyrit auf (vielleicht auch Magnetkies). Meistens handelt es sich dabei um kreisrunde bis würfelige Aggregate mit einem maximalen Durchmesser von 20  $\mu$ . Besonders angereichert findet man diese Aggregate in feinkörnigen Grauwancken, und dort manchmal in Horizonten, die sich durch den ganzen Schliff verfolgen lassen und parallel zur Schichtung angeordnet sind. Man könnte hier an Neubildung im Sediment denken. In verschiedenen Schliffen von feinkörnigen Grauwancken aus dem Aufschluß Großes Steinkertal wurden jedoch in derartigen durchgehenden Anreicherungs-horizonten diese Pyrite zusammen mit Zirkon, Apatit und

anderen Schwermineralen angetroffen (Abb. 8). Das Ganze stellt eine Art Mikroseeife dar, Neubildungen vorausgesetzt, müßte man hier bereits mindestens an eine erste Umlagerung im frischen Sediment denken. Seltener sind Pyritimpregnationen, wo von einem massigen Zentrum ausgehend Pyritverästelungen in die Grauwanke hineingehen. Besonders ausgeprägt ist diese Erscheinung an einer sehr grobkörnigen Grauwanckelage im Aufschluß Großes Steinkertal.

*Opak, nicht reflektierend.* Alle opaken Bestandteile, die im Auflicht nicht reflektierten, wurden in dieser Rubrik zusammengefaßt. Es wird sich hier im wesentlichen um organisch-kohlige Substanz handeln.

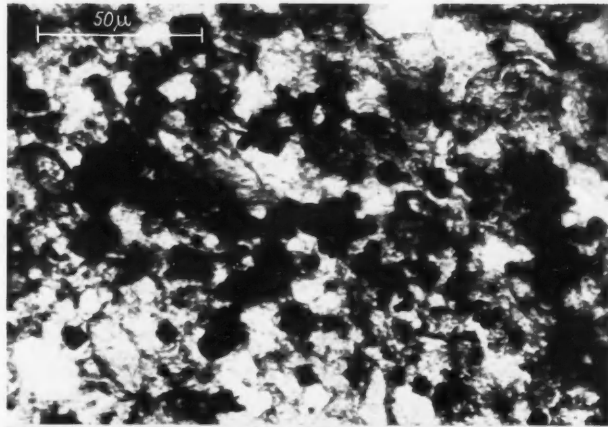


Abb. 8

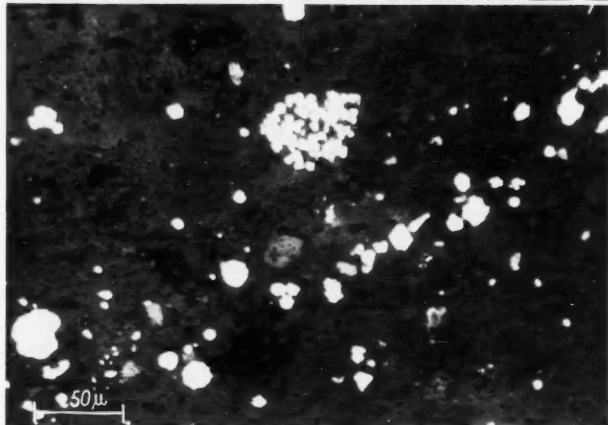


Abb. 9

Abb. 8. Mikroskopische Dünnschliffaufnahme einer durchgehenden Pyritlage mit eingelagerten Schwermineralen (hier Zirkon). Probe: Gr.St. IV/33

Abb. 9. Erz-mikroskopische Anschliffaufnahme einer durchgehenden Pyritlage. Probe: Gr.St. IV/33

*Selten auftretende Minerale.* Es handelt sich hier um selten auftretende, selbständige Minerale, deren Gesamtsumme noch unter 1% liegt. Dort wo sie in der Statistik erscheinen, verdanken sie es Zufallstreffern, die ohne quantitative Bedeutung sind. In der Reihenfolge ihrer Häufigkeit handelt es sich bei diesen Mineralen um:

$\alpha$ ) *Titanit.* Er ist ein in beiden Aufschlüssen weit verbreitetes Mineral. Er tritt in zerlappten Aggregaten in der Größenordnung von  $30-40\mu\varnothing$  in der Grundmasse feinkörniger und mittelkörniger Grauwacken auf. Häufig sind diese Minerale in „Nestern“ angereichert. Ihre Farbe ist im Durchlicht meist braun bis opak. Sie sind nur noch an manchen Stellen lichtdurchlässig. An diesen Stellen zeigen sie hohe Licht- und Doppelbrechung. Größere Individuen, bei denen ein Achsenbild gemacht werden konnte, waren immer pseudoeinachsigt positiv.

$\beta$ ) *Apatit.* Auch Apatit ist ein in beiden Aufschlüssen verbreitetes Schwermineral. Am häufigsten tritt er in  $\pm$  gerundeten Körnern mit einem mittleren Durchmesser von  $60\mu$  auf. Auch idiomorphe Individuen, die je nach Schnittlage hexagonal oder säulig erscheinen, werden oft angetroffen.

$\gamma$ ) *Zirkon.* Auch Zirkon wird in fast allen Proben beider Aufschlüsse angetroffen. Er kommt bruchstückhaft, idiomorph und in gerundeten (oft birnenförmig) Körnern in der Grundmasse vor. Diese Zirkone können eine Größe von  $100\mu$  erreichen.

$\delta$ ) Selten wurden Körner von Turmalin und Granat und Glaukonitaggregate angetroffen.

**B. Ton.** Ab Schliff Nr. 43\* wurden undeutlich begrenzte tonige Aggregate von gut begrenzten tonigen Geröllen oder Flasern unterschieden und als „Ton“ registriert. Diese Aggregate gehören meist dem feinkörnigen Anteil der Grauwacken an. Streng betrachtet nehmen sie eine Sonderstellung zwischen Gesteinen und freien Mineralen ein.

**C. Gesteine.** *Quarzit.* Quarzite sind als Gesteinsbruchstücke in beiden Aufschlüssen stark verbreitet. Sie treten in vielen Stadien metamorpher Beanspruchung auf und wurden in folgende Typen gegliedert:

a) Reiner Quarzit, der noch Reste eines Bindemittels zeigen kann. Die Quarze haben scharfe Korngrenzen und verschiedene, meist undulöse Auslöschung. Perlschnurartig angeordnete Flüssigkeitseinschlüsse enden an den Korngrenzen. Optisch sind die einzelnen Quarze willkürlich verschieden orientiert. Sie haben gewöhnlich einen Korndurchmesser von  $50-300\mu$ . Idiomorphe und splittrige Zirkone sind in diesen Quarziten nicht selten. Im Aufschluß Großes Steinkohl kommen gelegentlich Quarzite vor, die über und über mit winzigen opaken Partikeln besetzt sind. Die Korngrenzen der Quarze sind nur noch schwach erkennbar.

b) Wie Quarzit a, nur mit deutlich erkennbarem Feldspatanteil. Bei den Feldspäten handelt es sich um saure Plagioklase mit einem An-Gehalt bis 30%.

c) Quarzit mit innigverzahnten Quarzen. Die Korngröße dieser Quarze kann sehr unterschiedlich sein. Die größeren Körner zeigen oft noch in sich „felder-

\* Deshalb erscheinen in den Tabellen der mikroskopischen Auszählung bei dem Aufschluß Ok I noch keine Werte für Ton. Diese Werte sind zum großen Teil in den Tonschieferwerten enthalten. — Wo sie auch in der Tabelle für den Aufschluß Gr.St. IV fehlen, wurden die Werte für Gesteine — mit einem + versehen.

hafte“ Auslöschung (s. Quarz c). Alle Quarze löschen stark undulös aus und sind optisch willkürlich verschieden orientiert.

Diese Gesteinsbruchstücke waren sicher schon vor ihrer Sedimentation starker mechanischer Beanspruchung ausgesetzt. Die Abgrenzung zum kataklatischen Quarz ist nicht immer eindeutig (s. oben). An den Rändern zeigen diese Quarzite häufig Mylonitisierungszonen.

d) Wie Quarzit c, nur mit deutlich erkennbarem Anteil eines sauren Plagioklasses. Die Unterscheidung von mechanisch beanspruchten Granittrümmern ist nicht immer eindeutig. Der Plagioklasgehalt kann 30% erreichen.

e) Quarzitschiefer mit lang ausgewalzten, innig verzahnten Quarzen. Das Verhältnis Länge:Breite kann 1:10 betragen. Die Quarze sind in der Regel optisch einheitlich orientiert.

f) Chloritquarzit: Es handelt sich um chlorithaltige, metamorphe Quarzite, die manchmal dem Quarzitschiefer sehr ähnlich sind. Zwischen den Quarzen befinden sich Chloritschüppchen, die  $\pm$  in eine bevorzugte Richtung eingeregelt sind. Manchmal sind sie auch in durchgehenden Lagen angeordnet. Die Quarze löschen undulös bis „felderhaft“ aus, sind aber nicht so innig verzahnt wie bei c und e. Auch die Korngröße ist hier kleiner. Sie beträgt etwa 10–60  $\mu$ .

g) Ähnlich wie f, nur treten hier neben Chlorit auch Glimmerschüppchen mit einer durchschnittlichen Länge von 50  $\mu$  auf. Der Glimmer wurde als Muskovit bestimmt. In einigen dieser Quarzite wurden Zirkone gefunden.

*Gneis.* Es handelt sich um Quarz-Feldspat-Glimmer(Chlorit)-Gesteine. Grobe, spindelförmige Quarz- und Feldspatkörner werden von glimmer- und chloritreichen feinkörnigen Lagen umgeben. Die Größe dieser groben Körner liegt zwischen 50 und 200  $\mu$ . Manchmal bestehen die umgebenden feinkörnigen Lagen fast ausschließlich aus langgestreckten, kleinen Quarzkörnern. Die Abgrenzung zu Quarzit e–g ist dann nicht immer eindeutig. Oft enthalten die Gneisbruchstücke Zirkone.

*Glimmerschiefer.* Meistens flatschig in die Schichtung eingeregelt Gesteinsfetzen, bestehend aus Lagen grober Muskovite. Auf den Schieferflächen hat sich manchmal Chlorit, selten Erz gebildet. Die Grenze zum Phyllit ist nicht scharf.

*Quarzglimmerschiefer.* Wie Glimmerschiefer, nur mit auffälligem Quarzgehalt. Grenze zum Quarzit g ist nicht immer scharf.

*Kieselschiefer.* a) und b) Gerundete bzw. flatschige Gesteinsreste eines sauberen Kieselschiefers, bestehend aus einem fein- bis feinstkörnigen Quarz-Chalcedongemenge, zuweilen mit grobkörnigeren Adern. (Dieser Gesteinstyp fehlt im Aufschluß Großes Steinkertal beinahe ganz.)

c) Unreiner Kieselschiefer. Er enthält tonige manchmal auch kohlige Substanz. In sehr seltenen Fällen ist er pyrithaltig.

*Phyllit.* In der Kulmgrauwacke sind Gesteinsbruchstücke sehr häufig, die einen ausgesprochenen Übergangscharakter von Tonschiefer zu Glimmerschiefer zeigen. Sobald dieser Übergangscharakter deutlich wurde, d. h. bei beginnender „Glimmerisierung“, ohne daß schon ein klarer Glimmerschiefer vorlag, wurden entsprechende Gesteine (ab Schliff Nr. 58) als Phyllit registriert. Diese Gesteinsbruchstücke treten meist flaserig  $\pm$  in die Schichtung eingeregelt auf. Neben Glimmer zeigen sie oft Chlorit. Zuweilen kann man bei ihnen eine Schieferung „in statu nascendi“ beobachten: Parallel angeordnete Glimmer-

blättchen zeigen deutliche Flexuren nach einer feinangelegten zweiten Schieferungsebene (S 2). Wo man es erkennen kann, ist diese feine Schieferung quer zur Schichtung angelegt. Merkwürdig ist dabei, daß derartige Bruchstücke bereits nach dieser erst in der Entstehung begriffenen zweiten Schieferungsebene zerbrochen sind. Sehr oft findet man in den Phylliten feinstverteilte Rutilnadelchen.

Hin und wieder findet man Gneisbruchstücke mit ausgesprochenen phyllitischen Partien. Es ist also durchaus möglich, daß ein Teil der einzeln registrierten Phyllite aus solchen Gneisen stammt.

*Tonschiefer und Tone.* Sie treten in beiden Aufschlüssen in verschiedenen Erscheinungsbildern auf. Als Tonschiefer wurden (ab Schliff Nr. 43) gut begrenzte Gerölle oder Flasern, bestehend aus tonigem Material, bezeichnet, ohne daß immer eine Schieferung erkennbar war.

Tonschieferbruchstücke treten zuweilen mit kohligten Schlieren auf. Manchmal sind sie völlig undurchsichtig. Ab und zu findet man in Tonschieferflasern fein verteilt winzige Rutilnadelchen.

In Proben aus beiden Aufschlüssen wurde manchmal ein sandiger Tonschiefer angetroffen. Die kantigen Quarzkörner haben einen mittleren Korndurchmesser von  $30\ \mu$ . Neben Quarz kann auch Muskovit auftreten. Diese sandigen Tonschiefer zeigen oft eine deutliche Schieferung. Wo diese nicht zu erkennen ist, ist die Abgrenzung zu einem unreinen Sandstein nicht eindeutig. Flaserige Tonschiefer sind ebenso wie Glimmerschiefer, entsprechende blättchenförmige Phyllite und Chlorite  $\pm$  in die Schichtung eingeregelt. Das betrifft auch die für manche Schichten charakteristischen sehr groben Flasern, die sich durch ihre Größe deutlich von dem übrigen Abtragungsmaterial, aus denen die Grauwacken aufgebaut sind, abheben (Abb. 7). Es handelt sich hier im wesentlichen um weiche Tonschiefer, die keine Schieferung erkennen lassen. Sehr ausgeprägt sind sie in dem konglomeratischen Horizont im Aufschluß: Okertalsperre (Ok I). Ihre Form läßt auf sehr geringe Transportbeanspruchung schließen.

*Chloritschiefer.* Es handelt sich hier um Flasern eines im wesentlichen aus einheitlich orientierten Chloritschüppchen bestehenden Gesteins. Auch diese Flasern sind  $\pm$  in die Schichtung eingeregelt. In seltenen Fällen zeigen sie in fein verteilter Form winzige Rutilnadelchen.

*Chloritglimmerschiefer.* Wie Glimmerschiefer, nur kommt neben Muskovit auffallend viel Chlorit vor.

*Quarzchloritschiefer.* Wie Chloritschiefer, nur mit auffälligem Quarzgehalt. Keine scharfe Abgrenzung zu Quarzit f, eventuell auch zu Gneisbruchstücken.

*Serizitschiefer.* Es handelt sich hier um flaserige Gesteinsrelikte, die  $\pm$  in die Schichtung eingeregelt sind. Sie bestehen aus feinsten, einheitlich orientierten serizitartigen Schüppchen. Manchmal sind sie von einem vollständig serizitisierten Plagioklas nicht zu unterscheiden. Auch ist die Abgrenzung zum Phyllit unscharf.

*Sandstein.* Verschiedene Typen von Sandstein wurden in Proben beider Aufschlüsse gefunden. Sehr häufig sind feinkörnige Sandsteine mit viel tonigen (manchmal chloritischen) Zwischenmitteln. Die Quarze sind kantig, ihr Korndurchmesser liegt bei  $15\text{--}50\ \mu$ . Oft finden sich in diesem Typ saure Plagioklase und detritische Glimmer.

Häufig sind auch Sandsteinbruchstücke, die große Ähnlichkeit mit Proben aus dem Kahlebergsandstein haben: Kantige Quarze mit einem Durchmesser von ca.  $75\mu$ , auffälliger Plagioklas(Albit-Oligoklas)gehalt. Die Grundmasse besteht aus serizitartigem Glimmer und aus Chlorit. Oft enthalten Bruchstücke dieses Typs gerundete und splittrige Zirkone in der Größenordnung von  $30\mu\varnothing$ .

Seltener sind grobkörnige, helle Typen, deren Korndurchmesser bis zu  $600\mu$  betragen kann. Dieser Sandstein zeigt wenig toniges Bindemittel. Manchmal wurden Bruchstücke angetroffen, die einen Feldspatgehalt bis zu 20% aufwiesen. Auch hier handelt es sich bei den Feldspäten um saure Plagioklase. In zwei benachbarten Schichten des Aufschlusses: Großes Steinkertal fanden sich je ein Bruchstück eines Glaukonitsandsteines.

*Saure Tiefengesteine.* Es handelt sich hier um Bruchstücke meist granodioritischer Gesteine. Sie sind oft nur schwer als solche zu erkennen: Manchmal hängen an einem größeren Quarzkorn nur noch winzige Fragmente eines Plagioklases oder Biotits. An Stelle des Biotits tritt häufig Chlorit. Der durchschnittliche Korndurchmesser der Quarze und Feldspäte beträgt  $200-300\mu$ . Der Quarz löscht in der Regel glatt bis „felderhaft“ aus. Nach zahlreichen U-Tisch-Messungen handelt es sich bei den Feldspäten in den allermeisten Fällen um Oligoklas mit einem An-Gehalt um 28% und darunter. Seltener wurde Orthoklas, Perthit und Mikroklin angetroffen. Manchmal sind diese Gesteine in sich stark zertrümmert und zeigen dann häufig Calcitisierungserscheinungen an den Feldspäten. Calcitisierte Einzelplagioklase entsprechen in ihrer Größe und ihrem An-Gehalt vollkommen den granitischen Oligoklasen (s. Feldspat e). Granitische Quarze zeigen oft die bereits oben erwähnten perlsehnurartigen Flüssigkeits-einschlüsse.

In größeren Granitgeröllen aus dem Konglomerataufschluß am Südufer der Sösetalsperre und aus dem Aufschluß Okertalsperre trifft man oft innerhalb desselben Gerölls graphophyrische Ausbildung neben normaler Ausbildung an.

Auch wurden in Granitgeröllen beider Aufschlüsse geradezu klassische myrmekitische Ausbildungsformen beobachtet. Bruchstücke dieser Myrmekite finden sich in vielen auch feiner körnigen Schichten der Aufschlüsse Okertalsperre und Großes Steinkertal wieder. Das gilt auch für Bruchstücke mit graphophyrischer Ausbildung.

Bei den normal ausgebildeten Graniten findet man sowohl in den Quarzen als auch in den Feldspäten nadelförmige Apatite als Einschlüsse.

*Saure Ergußgesteine.* Drei verschiedene Haupttypen wurden in Proben beider Aufschlüsse registriert:

a) Phonolithartige Gesteine: Leistenförmige Feldspäte, die  $\pm$  in Fluidaltextur angeordnet sind, bilden den Hauptbestandteil dieser Gesteine. Dazwischen befindet sich untergeordnet Chlorit und Erz.

b) Porphyrische Gesteine: In einer Grundmasse, die im wesentlichen aus kleinen serizitisierten bis chloritisierten Feldspäten besteht, „schwimmen“ größere idiomorphe Einsprenglinge eines sauren Plagioklases (An-Gehalt nach U-Tisch-Messungen 5—7%). Seltener sind Typen, die auch Quarz in der Grundmasse enthalten und Quarzporphyre.

c) Gesteinsbruchstücke bestehend aus kreuz und quer gefügten Feldspatleisten. Diese Feldspäte sind verglichen mit Typ 1 gedrungener und bilden keine



Tabelle 2. *Ergebnisse der mikroskopischen Auszählung. Aufschluß Ok I (Okertalsperre, Altenauer Vorsperre). Die Werte sind in Vol.-% angegeben*

Schicht Nr.	Quarz				Feldspat						Chlorit			Glimmer			Calcit			Limonit	Erz	Opak (nicht reflektierend)	Titanit	Zirkon	Sonstige	Minerale gesamt
	a	b	c	d	Gesamt	a	b	c	d	e	f	Gesamt	a	b	c	Gesamt	a	b	Gesamt							
Grobkörnig	1	3,5	1,4	8,2	13,1	0,5	—	0,1	2,3	0,4	1,5	4,8	4,8	0,4	—	0,2	—	—	—	1,2	0,2	0,1	—	—	—	25
	9	3,2	5,0	13,7	27,3	2,2	0,8	—	7,6	—	4,2	14,9	7,2	1,6	0,2	0,6	—	—	—	—	0,4	0,2	0,5	—	—	53
	15	3,4	2,4	18,7	26,6	0,8	0,7	0,1	17,4	1,8	5,7	26,4	11,0	0,7	0,1	0,5	1,4	1,4	—	—	1,3	—	—	—	—	69
	19	10,6	5,8	12,6	28,5	3,9	0,7	0,9	7,2	0,7	6,1	18,8	6,7	0,2	0,5	0,4	1,1	—	—	—	0,3	—	—	—	—	58
	21	10,3	3,7	7,1	21,1	0,7	0,2	0,7	6,9	0,7	3,2	12,4	6,4	1,1	1,6	1,4	4,1	—	—	—	0,9	—	—	—	—	78
	23	7,7	6,4	6,5	20,6	0,6	0,6	0,4	6,1	0,4	3,1	11,2	6,7	0,8	0,3	0,1	1,1	—	—	—	0,3	—	—	—	—	41
	23	6,0	3,9	6,5	16,4	0,7	0,1	0,2	4,8	0,3	2,0	8,4	6,9	0,3	0,2	0,2	0,7	—	—	—	0,6	—	—	—	—	34
	30	7,0	4,3	14,5	25,7	1,4	0,8	1,4	4,1	—	2,9	10,4	7,5	0,2	0,8	—	1,0	—	—	—	0,2	—	—	—	—	51
	37	10,3	3,8	7,8	21,9	3,2	1,6	0,6	7,3	—	6,2	18,9	8,2	1,4	1,2	—	2,6	—	—	—	0,6	—	—	—	—	52
	1	8,5	11,1	9,5	30,1	0,7	—	1,3	15,9	1,1	4,3	23,4	9,4	0,8	0,9	1,2	2,9	—	—	—	0,5	—	—	—	—	69
Mittelkörnig	1	5,7	4,4	19,7	30,2	0,2	1,0	—	16,7	2,4	4,3	24,5	10,5	0,4	0,1	0,7	1,3	—	—	—	0,2	—	—	—	—	69
	9	15,2	2,7	8,0	25,9	3,0	0,4	0,2	14,2	—	10,6	28,5	6,0	1,2	0,6	3,6	5,4	—	—	—	0,9	—	—	—	—	71
	15	6,1	11,3	15,4	33,6	0,7	0,1	0,4	13,5	1,8	6,3	23,0	11,4	0,8	0,3	1,8	2,9	—	—	—	0,9	—	—	—	—	75
	15	11,0	5,8	10,8	27,6	1,5	0,3	0,5	10,1	1,1	6,1	19,6	12,7	2,3	0,4	0,9	3,6	—	—	—	1,9	—	—	—	—	68
	21	8,2	10,0	11,6	30,7	0,8	—	0,5	13,8	—	6,6	21,7	8,9	0,3	0,2	1,4	1,9	—	—	—	0,9	—	—	—	—	65
	21	5,1	5,9	11,4	22,9	2,2	0,7	—	15,6	0,1	5,5	24,1	14,9	1,0	0,5	0,7	2,2	—	—	—	0,7	—	—	—	—	66
	25	10,3	9,0	12,8	32,9	0,9	—	1,2	14,6	2,2	4,9	23,7	8,7	0,6	0,4	0,5	1,5	—	—	—	0,4	—	—	—	—	73
	28	6,7	8,6	12,9	29,1	0,8	0,6	—	12,6	0,1	6,5	20,8	11,9	0,7	0,2	1,3	2,2	—	—	—	0,6	—	—	—	—	66
	23	6,1	11,6	13,5	31,6	0,8	—	0,6	13,8	0,1	7,8	23,1	9,6	0,3	0,2	2,1	2,6	—	—	—	1,3	—	—	—	—	69
	3-8	1,8	5,8	13,7	21,9	1,2	0,5	—	17,0	0,1	7,0	25,8	16,2	0,3	—	1,0	1,4	—	—	—	0,1	—	—	—	—	67
Feinkörnig	11	8,2	10,0	5,7	24,9	0,9	0,1	0,6	16,2	—	6,1	23,9	16,4	0,9	0,4	0,7	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—	69
	23	4,4	7,7	15,8	27,9	0,8	0,6	—	17,4	0,4	6,0	25,2	12,5	0,7	0,1	0,9	1,7	—	—	—	0,7	—	—	—	—	71
	27	4,2	8,0	13,1	26,2	0,5	0,3	0,1	15,0	—	4,7	20,4	26,1	0,3	0,3	1,5	2,1	—	—	—	0,1	—	—	—	—	77
	27	4,2	8,0	13,1	26,2	0,5	0,3	0,1	15,0	—	4,7	20,4	26,1	0,3	0,3	1,5	2,1	—	—	—	0,1	—	—	—	—	77
Mittelwerte	grk.	6,9	4,1	11,4	22,5	1,5	0,6	0,4	7,1	0,4	3,7	13,7	7,1	0,7	0,5	0,4	1,6	—	—	—	0,2	—	—	—	—	47
	mik.	8,3	8,0	12,5	29,4	1,2	0,3	0,5	14,1	0,9	6,3	23,3	10,4	0,8	0,4	0,4	1,4	2,6	—	—	vorh.	—	—	—	—	69
	fk.	4,7	7,9	12,1	25,1	0,8	0,3	0,2	16,4	0,1	6,0	23,8	17,8	0,5	0,2	1,1	1,8	—	—	—	vorh.	—	—	—	—	71
mittel		7,2	6,3	12,4	26,3	1,3	0,5	0,4	11,5	0,6	5,9	19,4	10,2	0,8	0,4	0,9	2,1	—	—	—	0,2	—	—	—	—	61



Tabelle 2 (Fortsetzung)

Schicht Nr.	Quarzit							Gneis	Kieselschiefer				Tonstiefer	Chlorit-schiefer	Chlorit-Glimmer- schiefer	Quarz-Chlorit- schiefer	Serpitinschiefer	Sandstein	Saurer Tiefengestein	Saurer Krugsteingestein	Intermediäres und basisches Krugsteingestein	Intermediäres und basisches Tiefengestein	Arkose	Grauwacke	Sonstige	Gesteine gesamt	Unbestimmbar	
	Gesamt																											
	a	b	c	d	e	f	g																					
Grobkörnig	1	0.9	—	5.1	—	1.5	3.9	2.7	13.6	5.6	0.2	4.7	1.3	2.7	3.1	0.2	0.4	0.1	2.2	5.9	9.7	1.5	1.3	0.2	11.6	1.4	75	0.1
	9	1.0	—	4.2	—	2.4	4.6	4.4	16.7	0.6	2.2	4.7	1.6	2.8	2.4	0.4	2.9	3.4	2.6	9.0	0.8	0.6	0.2	—	—	1.4	47	1.0
	15	0.3	—	1.0	—	0.8	1.7	1.1	4.9	1.6	0.8	—	0.6	4.6	2.1	—	—	1.2	2.2	3.0	0.7	0.2	0.8	—	—	0.1	31	0.8
	19	0.9	—	1.3	—	3.0	11.0	6.3	22.4	—	2.5	—	—	1.4	7.9	0.7	—	—	0.7	4.3	—	0.5	—	—	—	—	41	1.3
	21	0.2	0.5	5.5	—	6.4	—	4.4	16.9	3.2	4.4	—	3.0	3.4	0.7	0.2	—	—	4.6	8.5	0.5	0.2	—	—	—	1.6	41	1.6
	23	0.3	—	7.3	—	1.5	6.1	3.9	19.1	6.3	0.5	0.1	3.8	3.5	1.5	1.0	—	—	1.3	10.3	3.1	0.8	1.5	4.4	1.4	59	0.5	1.6
	23	0.1	—	9.2	—	3.3	5.0	2.3	20.0	5.0	0.9	—	3.7	2.8	1.1	0.9	—	—	3.2	11.2	0.5	4.0	1.2	2.7	3.1	3.7	66	0.7
Mittelkörnig	30	1.0	—	5.8	—	6.6	8.7	3.1	25.2	1.2	0.6	—	1.2	1.4	4.1	—	0.4	1.6	1.5	7.6	0.2	1.4	0.2	1.8	—	0.4	48	1.0
	37	2.9	—	2.4	—	2.2	7.5	3.2	18.3	0.8	1.2	0.2	0.4	2.4	3.0	—	4.2	0.6	1.4	7.9	1.4	0.4	0.4	2.4	1.8	—	47	0.6
	1	0.5	—	0.5	—	0.6	2.8	1.6	5.9	0.1	3.0	0.3	1.3	2.7	2.7	—	2.7	2.3	2.1	4.9	1.3	1.0	0.1	—	—	—	31	0.8
	1	0.7	—	1.7	—	0.2	2.2	0.9	3.7	1.4	3.1	1.2	0.6	3.4	2.0	—	3.4	0.9	1.1	4.7	0.1	1.1	0.1	0.4	—	0.2	31	0.5
	9	1.4	—	3.2	—	1.2	1.8	2.6	10.3	—	4.4	0.2	0.6	5.0	3.8	0.2	0.2	—	0.4	1.2	—	0.4	—	—	—	—	28	1.6
	9	0.6	—	1.6	—	0.3	1.6	0.9	5.0	0.5	1.6	1.1	0.6	2.8	1.1	—	3.8	1.8	0.7	4.3	1.8	0.3	0.5	0.2	0.1	—	25	0.3
	15	0.3	—	0.5	—	0.3	6.3	2.4	9.8	—	1.0	0.2	0.6	3.3	1.9	1.4	1.3	0.8	0.5	6.6	1.2	1.0	0.2	0.4	0.9	0.4	32	0.8
Feinkörnig	21	0.6	—	1.0	0.3	0.4	2.7	0.7	5.7	—	5.9	1.4	0.9	9.2	2.6	—	2.7	1.8	1.6	3.3	0.4	0.6	—	0.3	0.1	—	35	0.6
	21	0.4	—	0.3	—	—	3.6	0.9	2.2	—	7.1	1.7	—	8.4	1.6	1.7	2.7	1.7	1.1	1.1	0.1	0.4	—	—	—	—	33	1.3
	25	1.2	0.1	1.3	—	0.8	2.7	1.3	7.5	0.7	1.3	1.0	1.1	3.3	1.2	—	1.3	1.2	0.5	4.4	0.2	1.6	0.8	—	0.4	—	27	0.7
	28	0.5	—	2.0	0.1	0.3	1.7	0.7	5.3	0.7	2.3	0.3	1.3	7.4	1.9	0.2	3.4	1.6	1.5	2.6	1.4	1.0	0.4	—	—	—	34	0.4
	23	0.5	—	0.8	0.1	0.6	1.8	1.1	4.9	0.1	2.6	1.4	0.5	5.9	2.1	—	2.9	2.3	0.8	4.9	1.3	0.5	—	—	0.3	—	31	0.4
	3-8	0.1	—	—	—	—	0.4	0.3	0.8	—	8.1	1.0	0.1	13.7	4.4	0.8	1.3	1.1	0.8	0.8	—	0.2	—	—	—	—	33	0.2
	11	0.3	0.1	—	—	0.6	1.6	0.6	3.2	0.1	6.4	1.2	0.3	7.2	4.0	—	1.0	2.5	1.4	2.1	0.3	0.9	—	—	—	—	31	0.9
Mittelwerte	23	0.2	—	0.2	—	—	0.5	0.3	1.2	—	7.8	0.8	—	12.3	2.3	0.5	0.1	0.6	0.3	1.2	0.1	0.4	—	—	—	—	29	0.3
	27	—	—	—	—	0.1	0.2	—	—	—	5.2	0.3	0.1	11.6	2.0	0.8	0.6	0.6	0.3	0.1	0.1	—	—	—	—	—	23	0.3
	grk. mk. fk.	1.3 0.7 0.1	0.1 vorh. vorh.	4.7 1.3 0.1	— vorh. —	3.0 0.5 0.2	5.1 2.7 0.7	3.2 1.3 0.3	17.4 6.5 1.4	3.0 0.3 vorh.	1.8 0.8 6.9	0.5 1.1 0.8	3.1 3.7 0.1	3.7 0.8 0.1	2.7 2.0 3.2	2.6 0.5 0.5	1.1 2.4 1.0	0.8 1.1 1.0	0.8 1.4 1.1	2.3 3.8 0.6	1.8 1.0 1.2	1.2 0.8 0.4	0.5 0.2 vorh.	1.8 0.3 —	1.8 0.2 —	0.7 0.1 —	52 31 26	0.7 0.7 0.4
mittel	0.9	vorh.	2.7	vorh.	1.5	3.2	0.9	10.4	1.4	3.1	0.9	0.2	vorh.	4.5	2.3	0.4	1.6	1.1	1.5	5.0	1.1	0.9	0.3	0.8	0.8	vorh.	38	0.6

Tabelle 3. Ergebnisse der mikroskopischen Auszählung. Aufschluß Gr.St. IV (Großes Steinkertal, Bruch Nr. IV). Die Werte sind in Vol.-% angegeben

Schicht Nr.	Quarz					Feldspat						Chlorit	Glimmer			Calcit			Limonit	Brs	Opak (nicht reflektierend)	Titanit	Glaukonit	Zirkon	Apatit	Minerale gesamt	Ton	
	a	b	c	d	Gesamt	a	b	c	d	e	f		Gesamt	a	b	c	a	b										Gesamt
Grobkörnig	2	3,5	6,4	16,6	0,4	27,0	0,5	0,1	0,1	14,1	0,2	4,8	19,8	11,6	0,3	0,1	0,6	0,9	—	—	0,7	0,4	0,3	—	—	—	19	7,6
	2	6,7	6,0	13,8	0,4	26,9	0,8	0,3	—	14,1	0,1	3,4	18,6	14,7	0,1	0,1	0,2	0,4	—	—	0,3	0,1	—	—	—	53	4,5	
	5	2,3	2,8	19,6	—	24,6	0,4	—	—	3,4	1,6	2,5	7,8	3,4	0,1	0,1	0,4	0,7	—	—	0,5	0,1	—	—	—	69	—	
	8	3,4	4,5	20,6	0,1	28,5	1,7	0,5	—	17,3	0,9	5,7	26,2	10,7	0,1	0,1	0,9	1,2	—	—	0,6	0,4	0,4	0,1	—	61	—	
	15	3,0	6,4	15,4	0,9	26,6	1,0	0,2	—	10,2	1,8	4,2	17,3	12,2	0,7	0,3	0,2	1,2	—	—	0,6	0,1	0,7	—	—	48	—	
	16	1,9	5,2	15,4	0,1	22,5	0,7	0,1	—	9,4	1,2	3,8	15,3	6,5	0,5	0,7	0,5	1,7	—	—	0,7	—	—	—	—	66	1,3	
	46	4,6	3,9	12,6	0,1	21,3	0,1	0,1	—	6,8	0,7	2,7	11,2	2,2	0,2	0,1	0,2	0,4	—	—	0,2	0,2	—	—	—	49	5,5	
	46	4,7	5,1	20,9	—	31,7	0,4	—	—	6,8	0,7	1,0	8,9	3,2	0,4	0,1	0,4	0,8	—	—	0,1	0,5	0,3	—	—	—	5,5	—
Mittelkörnig	1	4,3	5,8	17,2	0,3	27,6	1,0	0,7	0,1	17,1	—	4,8	23,7	12,8	0,8	0,4	0,8	2,1	—	—	0,2	0,2	—	—	—	—	66	6,9
	4	6,5	9,0	14,5	0,1	30,1	1,4	0,4	—	11,1	1,7	2,7	17,3	11,0	0,8	0,4	0,8	2,1	—	—	0,4	0,5	0,2	—	—	—	67	6,1
	5	5,7	5,3	15,7	0,2	27,0	0,6	0,2	0,1	15,5	1,5	4,5	22,3	9,4	0,8	0,3	0,8	1,9	—	—	0,2	0,2	0,1	—	—	—	63	6,5
	7	8,3	6,9	13,0	0,1	28,3	1,0	0,1	—	11,1	0,2	3,3	15,8	16,5	4,5	0,3	1,0	5,8	—	—	0,9	4,0	—	—	—	72	8,7	
	8	2,3	7,7	18,7	0,6	29,4	0,6	0,4	0,1	14,1	0,6	4,2	20,0	8,7	0,5	—	0,3	0,8	—	—	0,8	0,3	0,2	—	—	60	3,6	
	9	6,7	7,0	11,5	0,2	25,3	0,1	—	—	11,4	2,7	4,1	18,3	5,0	0,1	0,2	0,8	1,1	—	—	0,1	0,6	0,7	—	—	69	6,1	
	10	4,3	5,5	19,3	0,3	29,4	1,0	0,6	—	16,8	0,8	4,8	24,0	12,8	0,2	—	0,5	0,7	—	—	0,8	0,4	0,1	—	—	66	—	
	12	3,8	4,7	15,9	0,5	24,9	0,4	0,3	—	18,2	2,3	5,4	26,6	10,7	—	0,3	0,8	1,1	—	—	0,2	0,6	0,2	—	—	69	—	
	13	5,5	5,8	16,8	0,1	28,2	0,8	0,1	—	17,6	0,5	4,1	23,2	16,4	0,3	0,1	0,4	0,8	—	—	0,8	0,1	0,4	—	—	71	8,9	
	16	4,4	7,1	16,2	0,1	27,8	0,8	0,2	—	15,5	1,2	6,6	24,2	14,8	0,4	0,1	1,0	1,5	—	—	0,5	0,5	0,2	—	—	71	—	
	18	7,8	5,2	13,1	0,4	26,5	0,9	0,1	0,1	13,8	1,0	2,7	18,5	17,7	0,7	0,1	2,7	3,4	—	—	0,7	0,7	0,1	—	—	68	8,7	
	20	7,1	6,5	11,0	0,3	24,9	0,6	0,1	0,1	12,8	0,5	2,1	16,2	17,5	0,3	0,1	0,6	1,0	—	—	0,1	0,7	0,2	—	—	62	14,1	
	27	8,6	6,1	15,5	0,1	30,3	1,7	0,1	—	14,7	1,5	3,4	20,1	17,5	1,5	0,2	0,7	2,8	—	—	0,4	0,4	0,3	—	—	71	—	
	29	6,9	8,4	11,8	0,2	27,3	0,5	—	—	14,0	2,5	3,9	21,3	10,4	0,3	0,3	0,5	0,8	—	—	0,7	0,2	0,3	—	—	71	8,5	
	30	7,7	8,8	18,0	0,2	34,7	0,8	0,1	—	16,9	1,2	2,9	21,3	16,2	0,4	0,6	0,8	2,4	—	—	0,6	0,6	0,3	—	—	70	7,8	
	35	6,2	5,8	15,0	—	26,6	0,2	0,1	—	16,6	0,1	2,8	21,3	12,8	0,9	0,1	0,6	1,7	—	—	1,9	0,1	0,1	—	—	67	5,2	
	37	6,2	5,8	16,5	0,2	28,7	1,1	0,5	—	16,6	0,1	2,8	17,2	13,6	0,2	0,4	1,8	2,3	—	—	1,5	0,6	0,2	—	—	58	21,1	
	42	6,4	4,8	10,4	0,2	21,8	0,3	0,5	0,2	12,4	0,2	3,8	17,7	10,3	—	0,1	0,8	0,9	—	—	0,6	0,9	0,1	—	—	63	7,5	
	46	7,0	6,6	12,6	0,4	26,6	0,6	0,2	0,1	14,2	1,6	2,1	19,7	10,1	0,3	0,6	0,8	1,7	—	—	0,4	0,3	0,1	0,1	—	63	4,0	
	48	6,2	6,3	18,1	0,3	30,9	0,2	0,4	0,1	13,0	0,8	2,8	17,2	10,1	0,3	0,6	0,8	1,7	—	—	—	0,3	0,1	0,1	—	—	40	32,9
Feinkörnig	6	2,7	5,4	5,5	0,1	13,7	0,2	—	0,1	5,7	—	2,0	8,0	14,9	—	—	—	—	—	—	—	0,3	—	—	—	40	32,9	
	22	6,5	6,5	17,0	0,1	30,1	0,5	0,1	—	15,5	—	4,8	20,9	18,0	0,9	0,1	1,4	2,4	—	—	0,6	0,1	0,5	—	—	73	8,7	
	23	3,1	6,2	11,3	0,1	24,7	0,6	—	—	13,9	0,2	5,7	20,3	25,4	0,6	0,1	1,9	2,6	—	—	0,4	0,3	0,3	—	—	74	12,3	
	31	3,2	8,8	16,1	0,6	28,8	0,7	0,1	—	15,9	2,3	4,9	23,7	12,6	0,3	0,1	0,7	1,1	—	—	1,2	0,4	0,8	—	—	74	—	
	32	3,5	5,6	15,2	0,3	24,6	1,5	0,1	—	18,1	0,8	7,2	27,8	14,9	0,7	0,3	0,8	1,4	—	—	2,4	0,2	0,3	0,1	—	73	10,1	
	33	3,9	7,7	10,0	—	21,6	0,5	0,1	0,1	12,7	0,1	4,2	17,7	24,6	0,7	0,1	3,6	4,4	—	—	2,8	0,9	0,2	—	—	73	20,2	
	36	2,1	12,9	9,2	—	24,2	0,3	—	—	7,0	—	5,0	12,3	23,3	1,8	0,3	3,6	5,7	—	—	2,6	0,6	0,3	—	—	70	21,8	
	40	4,5	7,5	11,8	0,6	24,4	0,4	0,1	—	12,7	—	3,8	16,9	21,7	0,9	0,2	1,7	2,8	—	—	1,4	0,4	0,2	—	—	68	14,0	
	45	4,7	8,1	6,8	0,4	20,0	0,6	—	—	18,1	0,4	5,5	24,6	26,0	2,1	1,4	1,1	4,6	—	—	0,3	0,9	1,3	—	—	79	6,1	
	25	5,2	16,9	0,2	26,1	0,7	0,1	—	—	10,1	1,1	3,5	15,6	8,3	0,3	0,2	0,4	0,9	—	—	0,5	0,2	0,2	—	—	57	4,5	
Mittel- werte	grk.	3,8	6,1	15,0	0,2	27,8	0,8	—	—	14,6	1,1	3,7	20,4	13,1	0,6	0,2	1,1	1,9	—	—	vorh.	0,8	0,4	0,3	—	—	57	4,5
	mk.	6,1	6,1	15,0	0,2	27,8	0,8	—	—	14,6	1,1	3,7	20,4	13,1	0,6	0,2	1,1	1,9	—	—	vorh.	0,8	0,4	0,3	—	—	67	8,0
Mittel- werte	fk.	4,4	7,9	12,9	0,2	25,4	0,6	—	—	13,7	0,5	5,1	19,9	20,0	0,8	0,2	1,9	2,9	—	—	vorh.	1,6	0,4	0,4	—	—	71	14,5
	mittel	5,3	6,5	14,9	0,2	27,0	0,7	0,2	—	13,4	0,9	3,9	19,2	13,3	0,6	0,2	1,1	1,9	—	—	vorh.	0,8	0,4	0,3	—	—	65	8,9

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Schicht Nr.	Quarzit							Gneis	Glimmerschiefer	Quarz- Glimmerschiefer	Tonchiefer	Phyllit	Kieselschiefer				Chloritschiefer	Glimmerschiefer	Chlorit- Glimmerschiefer	Quarz- Chloritschiefer	Serizitschiefer	Sandstein	Tiefengestein	Saurer Tiefengestein	Saurer Kryngestein	Intermediäres bis basisches Ergußgestein	Intermediäres bis basisches Tiefengestein	Arkose	Grauwacke	Kalkstein	Gesteine gesamt	Unbestimmbar	
	a	b	c	d	e	f	g						Gesamt																				
2	0,9	—	3,0	—	1,2	2,2	0,7	8,0	2,0	4,5	0,6	6,5	—	—	—	0,9	1,4	1,0	2,0	0,4	2,8	4,8	1,0	1,7	—	—	1,4	—	—	—	—	—	—
2	1,0	—	4,0	—	1,2	2,5	0,4	9,2	2,2	4,9	0,2	3,2	—	—	—	0,9	1,1	0,3	1,5	0,3	2,5	1,5	0,7	1,5	1,7	—	—	0,2	0,2	—	—	—	—
2	5	1,1	14,3	—	1,8	1,0	0,3	18,6	2,8	1,6	0,3	3,2	—	0,7	—	3,4	1,1	0,3	1,5	0,2	2,5	1,5	0,7	1,5	1,7	—	—	0,1	0,2	—	—	—	—
8	1,2	—	2,3	—	1,3	1,1	0,3	5,1	0,7	1,8	0,2	3,2	—	—	—	3,4	1,1	0,3	1,5	0,2	2,5	1,5	0,7	1,5	1,7	—	—	0,2	0,2	—	—	—	—
15	0,7	—	1,7	—	1,2	2,8	0,7	7,1	1,2	4,5	0,7	3,8	—	—	—	2,5	2,6	1,7	0,6	1,9	1,9	3,5	0,6	1,6	1,6	—	—	0,2	0,2	—	—	—	—
16	2,4	—	10,6	0,6	4,1	0,6	1,2	10,5	1,9	1,6	1,8	1,6	—	0,1	—	2,5	2,6	1,7	0,6	1,9	1,9	3,5	0,6	1,6	1,6	—	—	0,2	0,2	—	—	—	—
46	2,2	—	3,4	0,2	1,6	2,0	0,7	10,2	3,7	0,7	0,4	1,0	1,1	—	—	3,4	3,4	0,2	0,1	1,4	0,1	2,2	4,8	5,5	1,5	—	—	0,2	0,2	—	—	—	—
46	1,2	—	8,6	1,1	2,9	1,8	0,3	16,1	3,3	0,2	0,7	1,3	2,1	0,1	—	5,6	5,7	0,2	0,1	0,8	0,4	1,9	2,7	4,3	2,4	0,4	0,4	2,6	0,1	—	—	—	—
1	0,6	0,1	1,7	—	0,6	1,0	0,2	4,2	0,4	5,5	0,8	3,2	—	—	—	0,6	0,6	1,2	0,8	2,4	1,0	1,6	3,7	0,2	1,5	—	—	0,1	0,1	—	—	—	—
4	1,5	0,1	2,4	—	0,8	3,6	0,7	9,1	0,8	1,2	0,5	1,8	6,8	—	—	1,2	1,2	0,5	0,4	0,8	1,1	0,9	3,4	0,8	2,2	—	—	0,2	0,2	—	—	—	—
5	1,2	—	2,5	—	0,6	1,2	0,3	5,8	0,6	4,5	0,9	3,7	2,3	—	—	1,1	1,1	1,7	0,8	2,9	0,7	2,0	2,6	0,8	1,6	—	—	0,5	0,1	—	—	—	—
8	0,4	—	1,2	—	0,5	1,1	0,1	4,0	0,7	1,3	1,1	1,2	—	—	—	1,2	1,2	0,4	0,3	0,6	1,2	0,7	2,0	1,0	1,1	—	—	0,6	—	—	—	—	—
9	1,4	—	2,3	—	0,5	0,8	0,3	4,5	0,4	2,9	0,4	4,7	—	—	—	1,2	1,2	0,5	—	3,3	0,3	1,7	10,3	0,3	2,5	—	—	0,1	—	—	—	—	—
10	0,9	—	1,5	—	0,2	1,6	0,3	4,5	0,4	3,3	0,7	5,5	3,4	—	—	1,2	1,2	0,5	—	3,3	0,3	1,7	10,3	0,3	2,5	—	—	0,1	—	—	—	—	—
12	0,3	—	1,3	—	0,2	2,3	0,4	4,5	1,1	5,1	0,1	9,6	—	—	—	1,0	1,0	1,6	0,7	1,5	0,4	1,8	3,7	1,0	1,5	—	—	0,5	—	—	—	—	—
13	0,6	0,5	0,4	—	0,4	1,1	0,1	2,8	0,3	5,9	0,5	2,3	—	—	—	0,8	0,8	1,1	0,6	1,4	0,4	1,8	3,4	0,1	1,0	—	—	0,7	—	—	—	—	—
16	0,2	—	2,6	—	0,9	0,3	4,0	0,1	3,5	0,2	1,3	9,7	—	—	—	0,9	0,9	1,2	2,0	0,3	0,8	1,3	0,1	0,7	1,8	—	—	1,2	0,1	—	—	—	—
18	0,7	0,1	3,0	—	0,7	2,3	0,4	7,1	0,7	3,6	0,2	1,9	—	—	—	0,9	0,9	0,6	0,5	0,7	0,1	1,1	2,7	0,7	1,8	—	—	1,3	0,2	—	—	—	—
20	1,0	—	1,3	—	0,5	1,2	0,3	4,0	0,1	4,6	0,4	3,2	—	—	—	0,6	0,6	0,9	0,3	1,9	0,2	1,4	2,6	0,3	2,0	—	—	0,2	—	—	—	—	—
27	0,8	—	1,6	—	0,2	1,4	0,6	3,5	1,1	2,6	0,8	1,6	2,7	—	—	1,1	1,1	0,4	0,2	0,9	0,6	1,1	1,3	0,5	1,5	—	—	0,1	—	—	—	—	—
29	0,4	—	0,9	—	0,6	1,8	0,4	5,1	0,7	1,1	0,8	1,5	2,8	—	—	1,0	1,0	0,5	0,5	0,9	0,6	1,0	3,0	0,6	2,6	—	—	0,2	—	—	—	—	—
30	0,6	—	1,6	—	0,1	1,1	0,4	3,8	0,7	1,3	0,4	2,1	2,0	—	—	1,0	1,0	0,5	0,5	0,9	0,8	1,4	3,8	0,8	2,2	—	—	0,1	—	—	—	—	—
35	0,5	—	1,7	—	1,2	2,5	0,6	7,3	0,9	1,0	0,4	1,3	4,4	—	—	1,4	1,4	0,6	0,1	1,1	0,6	0,8	3,6	0,7	3,0	—	—	0,1	—	—	—	—	—
37	0,6	—	2,4	—	0,2	2,5	0,6	7,3	0,9	1,0	0,4	1,3	4,4	—	—	1,4	1,4	0,6	0,1	1,1	0,6	0,8	3,6	0,7	3,0	—	—	0,1	—	—	—	—	—
42	0,5	—	2,4	—	0,2	2,2	0,2	4,7	0,7	1,2	0,8	2,3	2,6	—	—	1,0	1,0	0,4	0,3	0,5	0,7	0,3	2,6	0,8	1,6	—	—	0,1	—	—	—	—	—
46	0,9	—	3,6	0,1	0,4	3,0	0,8	8,9	1,3	1,2	0,3	3,9	4,6	—	—	0,4	0,4	0,1	0,3	1,1	0,6	1,1	3,6	1,4	2,1	—	—	0,1	—	—	—	—	—
48	0,9	—	1,6	0,3	0,6	3,0	0,7	7,1	1,8	1,8	0,7	1,6	4,6	—	—	0,6	0,6	0,6	0,2	0,6	0,2	1,3	7,7	1,6	1,8	—	—	0,1	—	—	—	—	—
9	0,3	—	0,8	—	0,9	0,1	0,1	2,1	0,1	2,3	0,1	0,1	—	—	—	—	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	—	0,4	—	—	0,1	—	—	—	—	—
22	0,2	—	1,1	—	0,2	0,9	0,4	2,7	0,2	6,6	0,5	2,4	—	—	—	0,2	0,2	0,7	0,1	0,6	0,4	1,0	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	0,4	—	0,2	—	0,1	0,5	—	1,2	—	6,5	0,2	1,6	—	—	—	0,1	0,1	0,8	0,2	0,5	0,4	0,7	0,4	—	0,7	—	—	—	—	—	—	—	—
31	0,3	—	0,2	—	—	2,1	0,2	2,9	—	4,8	0,3	6,9	—	—	—	0,1	0,1	1,4	1,6	1,9	1,3	0,2	2,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	0,3	—	0,1	—	—	0,4	—	0,8	0,1	6,9	0,4	3,4	—	—	—	0,1	0,1	1,5	1,1	1,2	0,2	2,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	—	—	—	—	0,2	—	0,1	0,2	—	5,5	0,1	0,6	—	—	—	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
36	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	2,9	0,4	3,8	—	—	—	0,1	0,1	0,2	0,1	1,0	—	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	0,1	—	0,6	—	0,2	0,9	0,5	2,3	0,4	2,2	0,5	1,6	4,9	—	—	0,6	0,6	0,7	0,6	0,2	0,8	0,1	1,2	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	0,2	0,1	0,4	—	—	0,6	0,6	1,9	—	2,5	0,5	0,8	6,2	—	—	—	0,9	0,5	0,5	0,3	—	—	0,9	0,1	0,2	1,0	—	—	—	—	—	—	—
grk. mk. fk.	1,3 0,7 0,2	vorh. vorh. —	6,0 1,9 0,3	0,2 0,1 —	1,8 1,8 0,1	1,7 1,8 0,7	0,6 0,4 0,1	11,7 10,4 1,4	2,2 0,8 1,1	4,0 1,3 2,6	0,6 0,3 0,1	2,2 1,6 3,3	1,6 4,4 4,4	0,1 — vorh.	—	2,3 0,9 0,1	0,8 0,9 0,1	0,8 0,5 0,6	0,4 0,5 0,4	1,4 1,4 0,6	0,4 0,3 0,5	3,0 3,7 0,5	3,7 2,0 3,3	2,1 0,7 vorh.	—	0,1 0,1 —	0,1 0,2 2,2	0,2 0,2 0,2	0,2 0,2 0,2	0,2 0,2 0,2	0,2 0,2 0,2	0,2 0,2 0,2	0,2 0,2 0,2
mittel	0,8	vorh.	2,4	0,1	0,7	1,6	0,4	6,0	1,0	1,5	0,5	2,1	3,3	vorh.	—	0,1	1,2	0,8	0,4	1,2	0,5	1,4	2,9	0,8	1,6	—	—	0,2	0,1	0,1	26	0,5	

Fluidaltextur. Nach ihrer Auslöschungsschiefe in der symmetrischen Zone handelt es sich um Oligoklas-Andesin. In den Zwickeln befindet sich Chlorit und nicht selten Ilmenit und Glas.

*Intermediäre und basische Ergußgesteine.* Allgemein ist zu dieser Gruppe von Gesteinsbruchstücken zu sagen, daß die intermediären Typen gegenüber ausgesprochen basischen überwiegen. Ferner kann gesagt werden, daß der Anteil der intermediären und basischen Typen an allen Gesteinsbruchstücken im Aufschluß Großes Steinkertal deutlich höher ist als im Aufschluß Okertalsperre. Auch im Konglomerataufschluß am Südufer des Sösekopfes sind Gerölle basischer Ergußgesteine äußerst selten (MEMPEL<sup>30</sup> fand nicht eines!).

Folgende Typen wurden in Proben beider Aufschlüsse unterschieden:

a) Diabasartig mit ophitischer Struktur: Es handelt sich um meistens gut gerundete Gerölle bestehend aus leistenförmigen intermediären Plagioklasen, die kreuz und quer angeordnet sind. Dazwischen befindet sich Chlorit und Pünktchen opaken Materials (Erz).

b) Porphyritische Typen mit groben Plagioklaseinsprenglingen: Leistenförmige kreuz und quer gefügte Plagioklase in der Größenordnung von 60:200  $\mu$  bilden zusammen mit Chlorit und punktförmig angeordneten Erzaggregaten die Grundmasse. Dazwischen treten vereinzelt gröbere Plagioklase in der Größenordnung von 200:800  $\mu$  auf. Sie sind deutlich saurer als die intermediären Grundmasseplagioklase. Nach U-Tisch-Messungen beträgt ihr An-Gehalt etwa 26%. Zuweilen tritt dieses Gestein auch stark vererzt auf.

c) Intermediäres Ergußgestein mit relativ feinen Plagioklasleisten in Fluidaltextur: Feine Plagioklasleisten in der Größenordnung 6:30  $\mu$  bis 25:120  $\mu$  sind in Fluidaltextur  $\pm$  parallel zueinander angeordnet. Ihre optische Orientierung ist  $\pm$  einheitlich. Nach ihrer Auslöschungsschiefe handelt es sich um Oligoklas-Andesin. Zwischen den Feldspäten befindet sich Chlorit und Erz in punktförmiger Anordnung. Der Anteil der hellen Bestandteile ist so groß, daß wir dieses Ergußgestein unbedingt als intermediär bezeichnen müssen. Trachtytähnliche und phonolitähnliche Typen wurden hier beobachtet.

d) Intermediäres Ergußgestein mit auffallend langen Plagioklasnadeln: Lange Nadeln eines sauren Plagioklases in der Größenordnung 12:200  $\mu$  durchspießen das Gestein kreuz und quer und bilden seinen Hauptbestandteil. In den Zwickeln befindet sich Chlorit, Erz und Ilmenit.

Zu der Einstufung aller dieser Gesteinsbruchstücke muß gesagt werden, daß sie oft wegen der geringen Größe der Bruchstücke im Dünnschliff mit einer erheblichen Willkür belastet ist.

*Intermediäre und basische Tiefengesteine.* Es handelt sich hier um Gesteinsbruchstücke bestehend aus groben, stark serizitisierten, oft chloritisierten Plagioklasen mit einem mittleren Durchmesser von 180  $\mu$ , in deren Zwickeln nur noch Chlorit und fleckenhaft opake bis braundurchscheinende Substanz zu erkennen ist.

Dieses Gestein kann auch in stark vererztem Zustand auftreten: Pyrit (oder Magnetkies?) durchsetzt dann das ganze Gestein in unregelmäßig begrenzten Aggregaten.

*Arkose.* In der Regel handelt es sich hier um Quarz-Feldspat-Trümmergesteine mit mehr als 30% Feldspatanteil. Alle Übergänge zu feldspatreichen Quarziten und zertrümmerten Graniten sind hier möglich. Bei den Feldspäten

handelt es sich hauptsächlich um serizitisierte, saure Plagioklase. Als Zwischenmittel findet sich häufig Chlorit und opake Substanz.

Auch sandsteinähnliche Gesteinsbruchstücke mit  $\pm$  abgerundeten Quarzen mit einem Durchmesser von  $70\mu$  und tonigem oder calcitischem Bindemittel, deren Feldspatgehalt mehr als 30% ausmacht, wurden als Arkose ausgezählt. Diese Typen treten gegenüber den erstgenannten zurück.

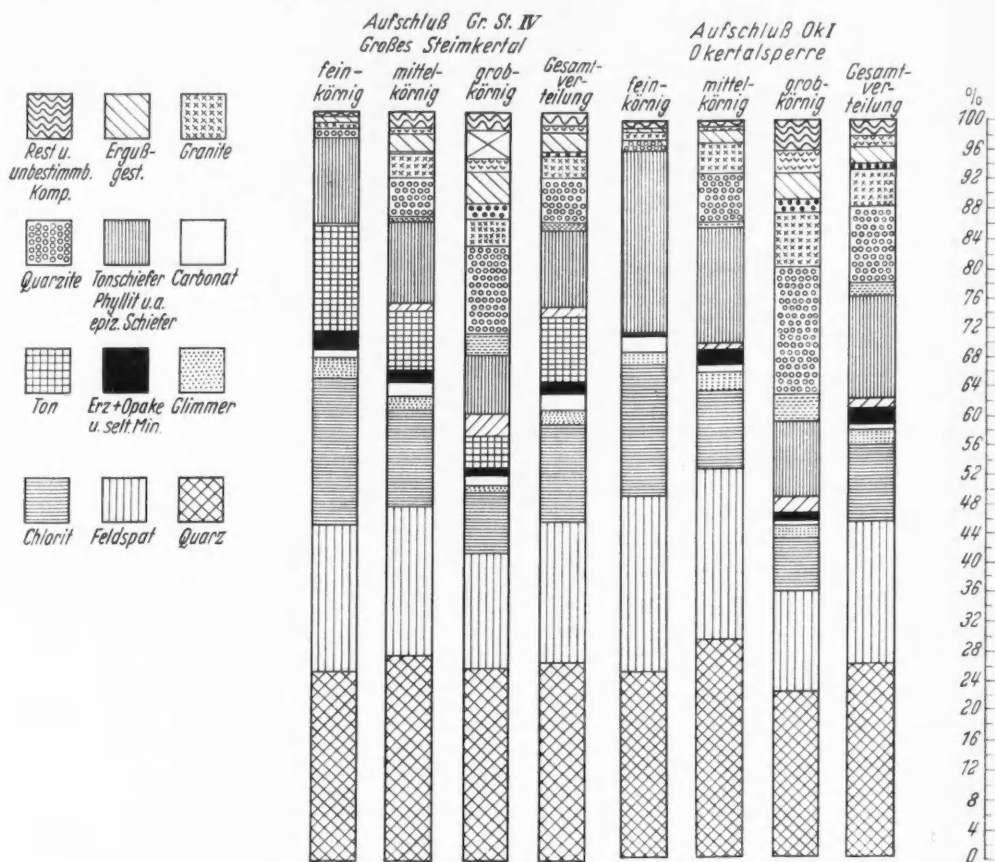


Abb. 10. Graphische Darstellung der Ergebnisse der mikroskopischen Auszählung

**Grauwaacke.** Gesteinsbruchstücke, die man mit Sicherheit von Grauwaacken herleiten kann, wurden äußerst selten angetroffen. Es handelt sich dann um stark umgesetzte feinkörnige Typen, in denen neben Quarz und Feldspat nur noch Chlorit und Glimmer angetroffen wurde. Ihr Anteil an der Gesamtzusammensetzung der von mir untersuchten Kulmgrauwaacke ist praktisch ohne Bedeutung.

**Kalkstein.** Er tritt in beiden Aufschlüssen sehr selten in Form gut gerundeter Gerölle mit einem Durchmesser von etwa  $300\mu$  auf. Sie bestehen aus feinstverteiltem Ca-Karbonat vermischt mit toniger und opaker Substanz.

Ein ausgefallen großes Kalksteingeröll mit einem Durchmesser von 7 cm wurde in einer mittelkörnigen Grauwaacke aus dem Aufschluß: Sö. II am Engelntalskopf am Nordufer der Sösetalsperre gefunden. Die äußere Schale des Gerölls ist

Graphische Darstellung der Korngrößenverteilung  
Summenlinien der Gesamtproben

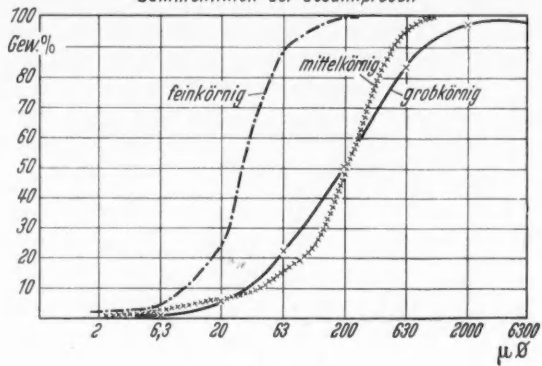
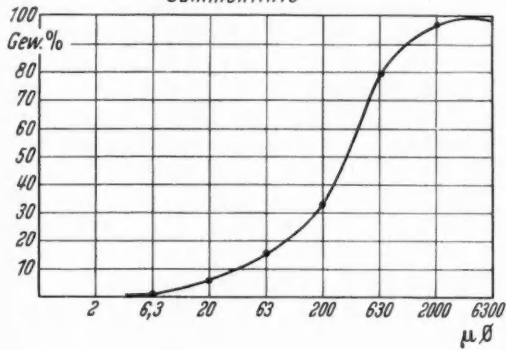


Abb. 11

Grobkörnige Grauwaacke Ok I/30

Summenlinie



Korngrößenverteilung der Gesamtprobe

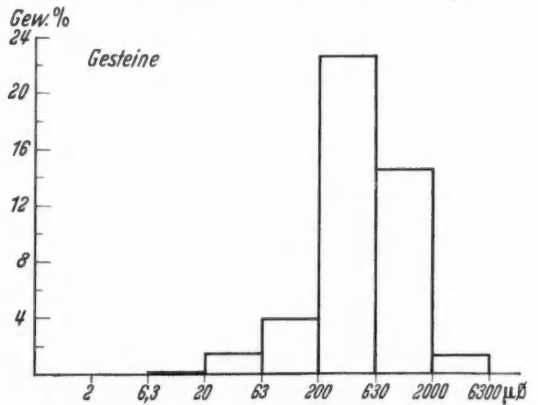
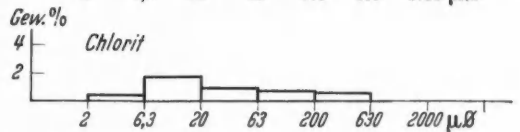
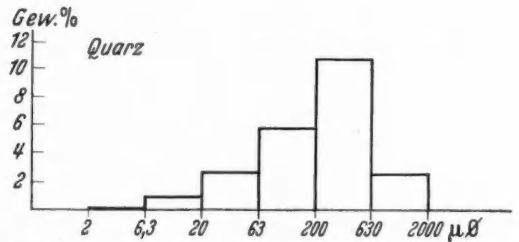
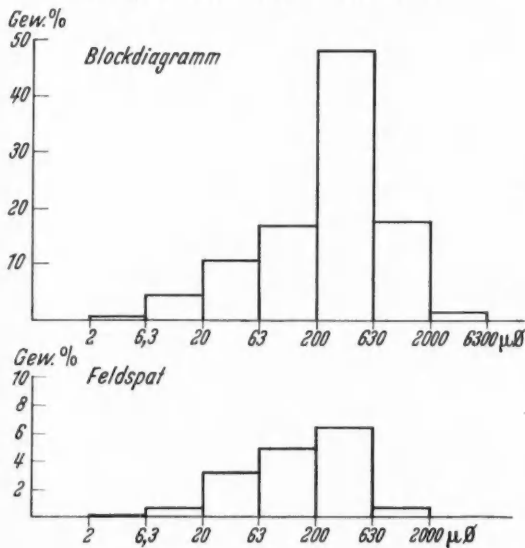
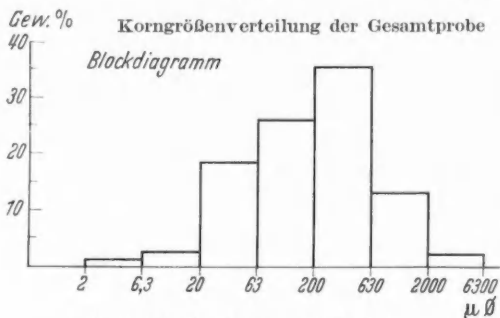
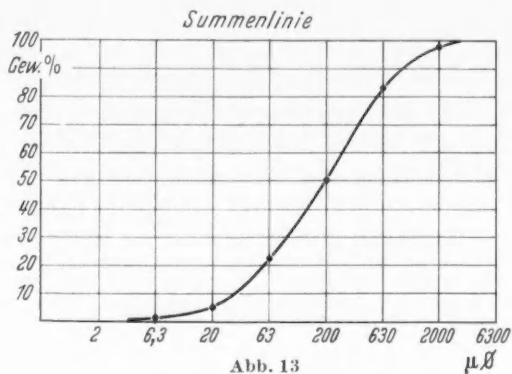


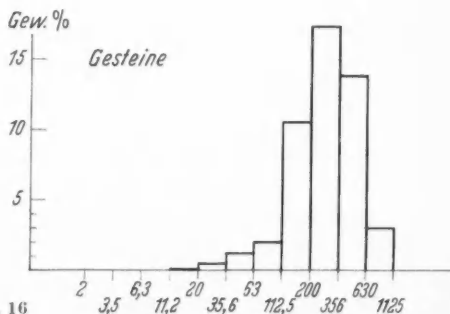
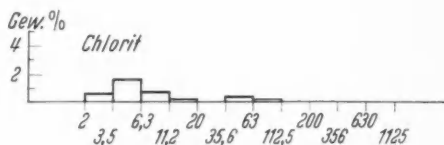
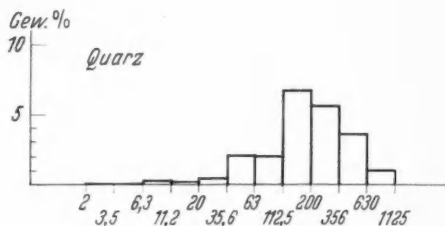
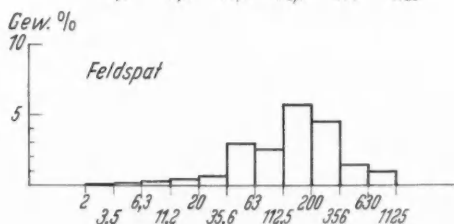
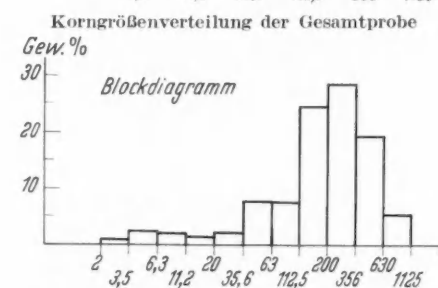
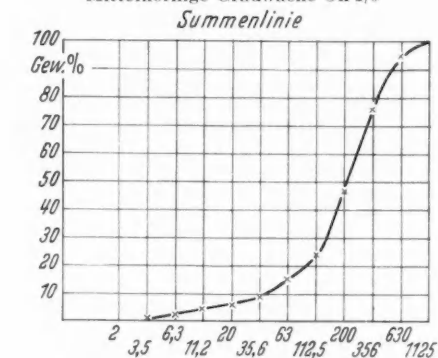
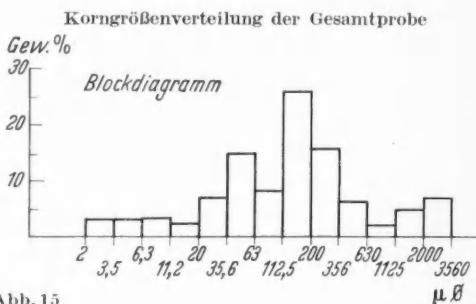
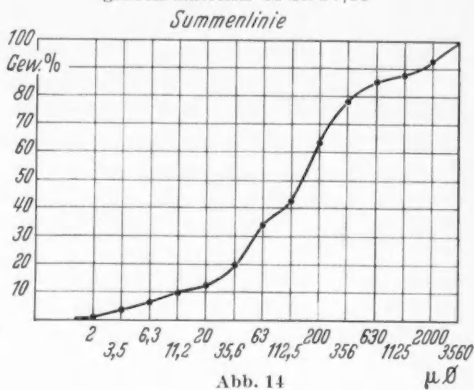
Abb. 12



Grobkörnige Grauwacke Gr St. IV/16

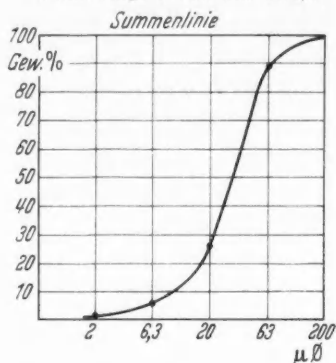


Mittelkörnige Grauwacke, mit verstreut auftretenden groben Anteilen Gr St. IV/38



dunkelgrau bis schwarz gefärbt, innen ist es hellgrau. Es wird von einigen parallel angeordneten dünnen tonigen Lagen durchzogen. Fossilreste wurden in keinem der Kalksteingerölle gefunden.

Feinkörnige Grauwacke Ok I/27



Korngrößenverteilung der Gesamtprobe

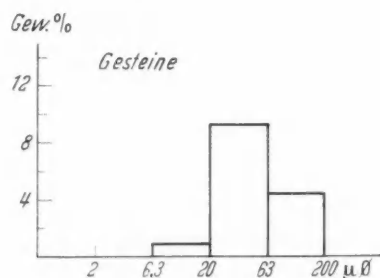
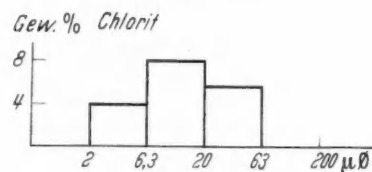
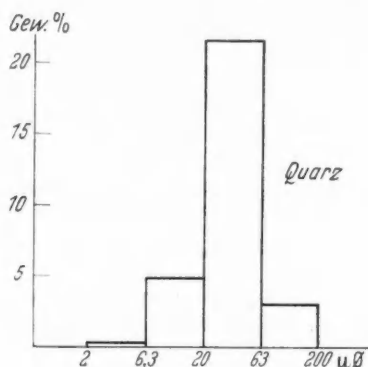
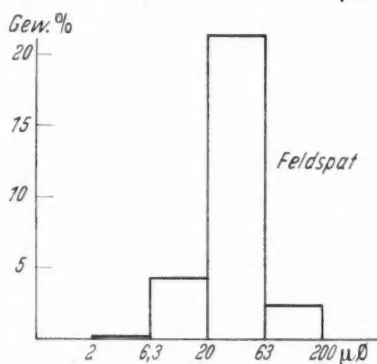
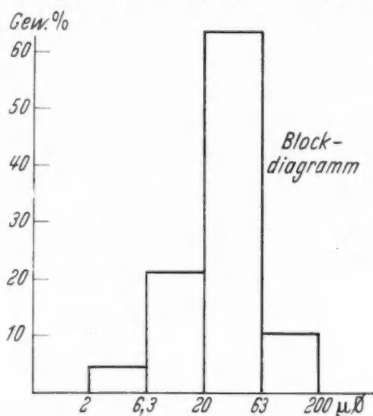


Abb. 17

die überhaupt erst oberhalb  $20 \mu\phi$  in Erscheinung treten, sind stark an diesem Maximum beteiligt. Die Maxima für Feldspat und Quarz liegen ebenfalls in diesem Bereich. Der Chlorit zeigt andere Verhältnisse. Sein Maximum liegt bereits zwischen  $6,3$  und  $20 \mu$ .

Die mittelkörnige Probe zeigt ähnliche Verhältnisse. Die Korngrößen ihrer Bestandteile reichen bis in die Gegend des Grobsandes ( $1125\mu\varnothing$ ). Das Blockdiagramm läßt bereits zwischen  $3,5$  und  $6,3\mu\varnothing$  ein erstes, kleines Maximum erkennen, welches offensichtlich durch Bestandteile des „Zwischenmittels“ hervorgerufen wird. Wie man sieht, hat Chlorit sein Maximum in diesem Bereich. Im Bereich des Hauptmaximums zwischen  $112,5$  und  $630\mu\varnothing$  liegen auch hier wieder die Maxima für Gesteinsbruchstücke, Feldspat und Quarz. Das Blockdiagramm für Chlorit zeigt ein zweites, weniger ausgeprägtes Maximum bei der Korngrößenklasse  $35,6$ — $63\mu\varnothing$ . Hierfür sind offenbar die auf S. 254 erwähnten größeren, eisenreichen Prochlorite verantwortlich.

Das Blockdiagramm der feinkörnigen Probe zeigt ein ausgeprägtes Maximum für einen Korndurchmesser zwischen  $20$  und  $63\mu$ . Wie man sieht sind Feldspat und Quarz an diesem Maximum stark beteiligt. Die Gesteinsbruchstücke sind ebenfalls in dieser Korngrößenklasse am stärksten vertreten, mengenmäßig treten sie jedoch in den feinkörnigen Proben hinter Quarz und Feldspat zurück. Wie bei der grobkörnigen Probe liegt das Maximum für Chlorit in der Korngrößenklasse  $6,3$ — $20\mu$ .

Sowohl aus den Blockdiagrammen als auch aus dem Verlauf der Summenlinien geht deutlich hervor, daß die Kulmgrauwacke ein schlecht sortiertes Sedimentgestein ist. Die Sortierung wird deutlich zu den feinkörnigen Typen hin besser.

Tabelle 4. *Sortierungsverhältnisse einiger charakteristischer Proben*

Probe	M	So	
Ok I/30 . . .	372	2,0	grobkörnig grobkörnig mittelkörnig mit verstreut auftretenden groben Anteilen
Gr. St. IV/16.	200	2,6	
Gr. St. IV/38.	147	2,6	
Ok I/9 . . .	200	1,8	mittelkörnig feinkörnig
Ok I/27 . . .	35	1,6	

Diese Verhältnisse werden in Tabelle 4 zusammenfassend wiedergegeben. Dabei ist  $M$  der Halbgewichtsdurchmesser (das ist derjenige Durchmesser, bei dem 50 Gew.-% der Körner einen größeren und 50 Gew.-% der Körner einen kleineren Durchmesser haben). Als Maß für die Sortierung benutzte ich den von PETTJOHN<sup>33</sup> angeführten Quotienten  $\sqrt[3]{Q_3/Q_1}$ .

### 3. Korngestalt

Die Messung der Korngestalt wurde an drei charakteristischen Grauwacke-typen durchgeführt, deren Korngrößenverteilung und mittlerer Korndurchmesser bekannt war. Von jeder Probe wurden mehrere Schliffe, die verschiedenen Schnittlagen entsprachen, verwendet. Sechs Hauptkomponenten des Gesteins wurden bei diesen Messungen berücksichtigt. Von ihnen wurden nur Körner  $>63\mu$  gemessen.

Der *Rundungsgrad* wurde nach einer bei A. v. MOOS und F. DE QUERVAIN<sup>31</sup> angeführten Einteilung von DAL VESCO bestimmt. Diese Einteilung sieht sechs Klassen vor, die sich durch besonders augenfällige Merkmale voneinander

unterscheiden lassen. Die erste Klasse umfaßt zackige Körner ohne jede Abrundung, während der sechsten vollkommen runde Körner angehören.

1000—2000 Körner wurden pro Probe untersucht. Durch vorangegangene Prüfung der Reproduzierbarkeit ergab sich für die einzelnen Komponenten, je nach Variationsbreite, eine Mindestanzahl von 50—500 Körnern.

Tabelle 5. Probe: Gr.St. IV/25 feinkörnige Grauwacke

Komponenten	Rundungsgrad						Mittlerer Rundungs- grad
	1	2	3	4	5	6	
	(relative Häufigkeit in %)						
Quarz . . . .	81,5	13,6	4,4	0,4	—	—	1,2
Feldspat . . .	52,1	30,6	15,4	2,0	—	—	1,7
Quarzit . . . .	28,6	23,8	38,1	9,5	—	—	2,3
Phyllit . . . .	1,6	1,6	29,7	67,1	—	—	3,6
Kieselschiefer .	—	—	—	100,0	—	—	4,0
Tiefengestein .	55,5	30,6	11,1	2,8	—	—	1,6
Ergußgestein .	—	6,2	31,2	62,6	—	—	3,6

Tabelle 6. Probe: Ok I/9 mittelkörnige Grauwacke

Komponenten	Rundungsgrad						Mittlerer Rundungs- grad
	1	2	3	4	5	6	
	(relative Häufigkeit in %)						
Quarz . . . .	32,7	36,4	27,6	3,0	0,3	—	2,0
Feldspat . . .	20,9	23,0	43,5	12,1	0,4	—	2,5
Quarzit . . . .	8,3	20,0	51,1	20,0	—	—	2,8
Phyllit . . . .	—	3,3	16,1	80,6	—	—	3,8
Kieselschiefer .	—	5,3	21,1	73,7	—	—	3,7
Tiefengestein .	18,8	30,8	44,4	6,0	—	—	2,4
Ergußgestein .	—	3,7	25,9	59,2	11,1	—	3,8

Tabelle 7. Probe: Ok I/30 grobkörnige Grauwacke

Komponenten	Rundungsgrad						Mittlerer Rundungs- grad
	1	2	3	4	5	6	
	(relative Häufigkeit in %)						
Quarz . . . .	34,4	30,5	23,0	10,8	4,1	0,2	2,2
Feldspat . . .	15,1	17,2	33,3	32,3	2,2	—	2,9
Quarzit . . . .	7,3	13,1	40,5	33,3	5,8	—	3,1
Phyllit . . . .	—	—	25,0	75,0	—	—	3,8
Kieselschiefer .	—	—	5,0	36,7	56,6	1,7	4,6
Tiefengestein .	10,2	20,4	51,0	16,3	2,1	—	2,8
Ergußgestein .	—	—	10,0	53,4	33,3	3,3	4,3

Um das Verhalten des Rundungsgrades in einer Schicht mit deutlicher Abnahme der mittleren Korngröße vom Liegenden zum Hangenden zu definieren, wurden Quarzkörner aus drei verschiedenen Proben einer geeigneten Schicht (Ok I/16) untersucht. Für eine genetische Deutung ist eine derartige Untersuchung natürlich nur dann sinnvoll, wenn man Quarzkörner derselben Größe miteinander vergleicht. So wurden hier nur Quarzkörner mit einem Durchmesser von 100—200  $\mu$  betrachtet.

Tabelle 8. Mittlerer Rundungsgrad von Quarzen  $\varnothing$  100–200  $\mu$  einer grobkörnig einsetzenden Grau-  
wackebank mit einer Korngrößenabnahme zum Hangenden hin

Grobkörniger Liegendteil . . . . .	2,09
Mittelkörniger Übergang . . . . .	1,66
Feinkörniger Hangendteil . . . . .	1,63

Die Messung der *Form* geschah in der Weise, daß das Verhältnis des längsten Korndurchmessers zu dem größten Durchmesser senkrecht dazu gebildet wurde. Der so ermittelte Quotient kennzeichnet also die Isometrie bzw. die Länglichkeit eines Kornes: Mit wachsendem Quotienten nimmt auch die Länglichkeit eines Kornes zu.

Für die Formmessung wurden etwa 2000 Körner von jeder Probe untersucht. Auch hier erwies sich die Anzahl von 50–500 Körnern für die einzelnen Komponenten, je nach deren Variationsbreite, als günstig.

Tabelle 9. Probe: Gr.St. IV/25 feinkörnige Grau-  
wacke

Komponenten	Achsenverhältnisse						Mittleres Achsen- verhältnis
	1,0—1,5	1,6—2,0	2,1—3,0	3,1—4,0	4,1—5,0	> 5,1	
	(relative Häufigkeit in %)						
Quarz . . . .	40,9	29,2	21,4	5,8	0,2	2,5	2,0
Feldspat . . .	48,1	30,9	18,2	1,8	0,9	—	1,7
Phyllit . . . .	5,6	13,6	29,6	23,2	13,6	14,4	3,4
Quarzit a . . .	50,0	38,4	11,6	—	—	—	1,7
Quarzit b . . .	17,6	17,7	53,0	8,8	2,9	—	2,3
Kieselschiefer .							
Tiefengestein .	58,6	27,6	10,3	3,5	—	—	1,6
Ergußgestein .	70,6	26,5	2,9	—	—	—	1,4

Tabelle 10. Probe: Ok I/9 mittelkörnige Grau-  
wacke

Komponenten	Achsenverhältnisse						Mittleres Achsen- verhältnis
	1,0—1,5	1,6—2,0	2,1—3,0	3,1—4,0	4,1—5,0	> 5,1	
	(relative Häufigkeit in %)						
Quarz . . . .	51,2	24,5	20,2	3,4	0,3	0,3	1,7
Feldspat . . .	56,9	27,2	14,4	1,5	—	—	1,6
Phyllit . . . .	5,7	13,9	32,0	23,8	13,9	10,6	3,4
Quarzit a . . .	61,8	26,5	10,2	1,5	—	—	1,5
Quarzit b . . .	23,9	26,8	37,3	10,4	1,5	—	2,1
Kieselschiefer .	37,0	31,4	24,2	7,4	—	—	1,8
Tiefengestein .	44,1	41,5	14,3	—	—	—	1,6
Ergußgestein .	53,1	28,1	18,8	—	—	—	1,7

Bei der Beurteilung der Ergebnisse der Formmessung muß man sich vor Augen halten, daß die im Schliff gemessenen Größen nicht mit den entsprechenden wirklichen Größen der Körner übereinstimmen. Der bei solchen Untersuchungen auftretende Verkleinerungseffekt muß in Kauf genommen werden. Bei der ausgemessenen Anzahl von Körnern kann man jedoch annehmen, daß die wirklichen Verhältnisse in ausreichendem Maße wiedergegeben werden.

Wie zu erwarten, kommt deutlich zum Ausdruck, daß Quarz, Feldspat, Quarzit a, Tiefengestein und Ergußgestein weitgehend isometrisch sind. Die

Tabelle 11. Probe: Ok I/30 grobkörnige Grauwacke

Komponenten	Achsenverhältnisse						Mittleres Achsen- verhältnis
	1,0—1,5	1,6—2,0	2,1—3,0	3,1—4,0	4,1—5,0	> 5,1	
	(relative Häufigkeit in %)						
Quarz . . . .	60,7	26,1	12,1	1,1	—	—	1,6
Feldspat . . .	60,0	23,5	15,6	0,9	—	—	1,6
Phyllit . . . .	—	11,8	17,6	41,2	8,8	20,6	4,0
Quarzit a . . .	70,8	25,0	4,2	—	—	—	1,4
Quarzit b . . .	15,8	42,1	26,3	10,5	—	5,3	2,3
Kieselschiefer .	29,4	31,4	31,4	3,9	3,9	—	2,0
Tiefengestein .	77,0	23,0	—	—	—	—	1,4
Ergußgestein .	54,8	23,3	12,9	—	—	—	1,6

Quarzit a: Quarzit a—d in Tabelle 2 und 3. Quarzit b: Quarzit e—g in Tabelle 2 und 3.

schiefrigen Gesteine, Quarzit und besonders Phyllit zeigen deutlich längliche Formen.

### VII. Quantitative chemische Analyse

Von Proben, die sich nach ihrem optischen Befund als charakteristisch erwiesen, wurden aus beiden Aufschlüssen je eine grobkörnige, eine mittelkörnige und eine feinkörnige Grauwacke mit Doppelbestimmung chemisch analysiert. Die Ausführung geschah nach der Methode von SHAPIRO und BRANNOK<sup>43</sup>. Die Werte für Cr, S und N verdanke ich der Freundlichkeit der Herren Dr. FRÖHLICH, Dr. RICKE und Dr. WLOTZKA.

Tabelle 12

	Ok I/30 grk.	Ok I/33 mk.	Ok I/27 fk.	Gr.St. IV/16 grk.	Gr.St. IV/29 mk.	Gr.St. IV/25 fk.
SiO <sub>2</sub>	77,2	69,7	65,2	75,8	72,6	63,1
TiO <sub>2</sub>	0,4	0,9	0,9	0,5	0,6	1,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,6	14,4	16,6	11,0	12,8	16,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9	2,6	3,3	1,8	2,2	2,4
FeO	1,5	1,0	1,6	1,2	1,4	3,1
MnO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
MgO	1,5	1,5	1,6	1,4	1,6	1,9
CaO	1,9	1,4	0,6	2,1	1,0	1,2
Na <sub>2</sub> O	2,7	3,5	3,3	2,5	2,7	3,1
K <sub>2</sub> O	1,1	1,8	2,5	1,2	1,3	2,1
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,3	2,8	3,2	2,5	2,6	3,8
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,1	0,3	0,7	0,1	0,3	0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,4
CO <sub>2</sub>	1,3	0,2	—	0,6	0,7	0,2
S				0,160	0,174	0,251
N	126 ppm					297 ppm
ber.: NH <sub>3</sub>						
Cr	22 ppm		40 ppm			43 ppm
	100,8	100,4	99,9	101,2	100,2	100,1
	Korrektur S/O			—0,04	—0,04	—0,06

Die Analysenergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung der sich entsprechenden Proben aus beiden Aufschlüssen. Lediglich die Probe Gr.St./25 fällt mit ihren Werten für FeO, TiO<sub>2</sub> und CaO etwas aus dem Rahmen.



Mit Abnahme der mittleren Korngröße nehmen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (stark!)  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}^-$  zu. Dieser Gang wird hinreichend durch die Zunahme der Gehalte an Tonmineralen (Chlorit und Glimmer) zu den feinkörnigen Grauwaren hin erklärt. Die geringe Zunahme des  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehaltes kann mit der Tatsache in Zusammenhang gebracht werden, daß die feinkörnigen Grauwaren allgemein einen höheren Schwermineralgehalt besitzen, wobei Apatit ein Hauptbestandteil dieser Schwerminerale ist. Der Schwefel, der hauptsächlich im Pyrit vorliegt, ist auch auf diese Weise in den feinkörnigen Grauwaren stärker vertreten. Eine ähnliche Erklärung könnte unter Umständen auch für den Gang  $\text{TiO}_2$  in Zusammenhang mit dem Mineral Titanit angeführt werden.

Die Abnahme der Kieselsäure mit abnehmender mittlerer Korngröße der Grauwaren wird dadurch erklärt, daß Gesteinsbruchstücke wie Quarzite, Kiesel-schiefer und Granite in den feinkörnigen Grauwaren stark zurücktreten.

Der Karbonatgehalt schwankt nach dem optischen Befund schon von Schicht zu Schicht so stark, daß aus dem Analysenergebnis keine allgemein gültigen Aussagen über das Verhalten von Ca und  $\text{CO}_2$  gemacht werden können.

Die geringe Zunahme des Chromwertes zu den feinkörnigen Grauwaren hin kann man nach F. FRÖHLICH damit erklären, daß das Chrom bevorzugt in den tonigen Anteilen der Grauware zu suchen ist.

Eine Umrechnung der Ergebnisse der quantitativen chemischen Analyse auf den mikroskopisch bestimmten Mineralbestand wurde von mir bewußt nicht durchgeführt. Dieses Verfahren ist eine ausgezeichnete Kontrolle der optischen Bestimmung des Mineralbestandes bei einem sauberen Eruptivgestein. Die Oberharzer Kulmgrauware ist jedoch ein Gestein, das sich aus einer beträchtlichen Anzahl verschiedenster Komponenten zusammensetzt. Die Einteilung, die von mir für die Tabellen der mikroskopischen Analyse gewählt wurde, ist schon eine grobe Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse. Die einzelnen Komponenten wurden außerdem in den verschiedensten Stadien der Umbildung oder nach Zersetzung angetroffen. Manche Granitbruchstücke wurden nur an winzigen Relikten von Feldspat oder Biotit, anhaftend an großen Quarzen, als solche erkannt und ausgezählt. Viele Porphyrbuchstücke bestehen nur aus Grundmasse. Sie wurden nur aus der Erfahrung mit anderen, die Einsprenglinge enthielten, als Porphyrbuchstücke erkannt und ausgezählt. Viele Feldspäte lassen bei der Auszählung keine eindeutige optische Bestimmung zu.

Die Aufzählung dieser Unsicherheitsfaktoren soll genügen, um zu zeigen, daß das Ergebnis einer Umrechnung des Mineralbestandes in die chemische Zusammensetzung einen weiten subjektiven Spielraum besitzt, so daß keine gegenseitige Kontrolle der Ergebnisse mehr gewährleistet, und der Zeitaufwand, den eine sorgfältige derartige Umrechnung erfordern würde, meiner Ansicht nach nicht mehr gerechtfertigt ist.

Vergleicht man nun die Ergebnisse der chemischen Analyse der Probe Gr.St. IV/25 mit den von CLARKE und WASHINGTON errechneten Durchschnittswerten für Eruptivgesteine, so stellt man eine relativ gute Übereinstimmung fest.

Allerdings liegen die Werte für  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{MgO}$  etwas unter denen der Eruptivgesteine; der Wert für  $\text{CaO}$  ist sogar erheblich niedriger.

Will man aus dieser Übereinstimmung irgendwelche Rückschlüsse auf die Beschaffenheit des Liefergebietes der Oberharzer Kulmgrauware ziehen (gerade

eine feinkörnige Grauwacke würde ja den besten Durchschnitt repräsentieren), so sind wohl die stichhaltigen Kriterien bei den Alkalien und Erdalkalien zu suchen. Gerade diese Elemente gehen jedoch bei der chemischen Verwitterung der Silikate zuerst in Lösung und können so leicht abtransportiert werden. Sie müssen also mit entsprechender Vorsicht in diese Überlegungen einbezogen werden.

Besonders wichtig scheint mir der relativ hohe Wert für  $\text{Na}_2\text{O}$  in der Probe Gr. St. IV/25 zu sein. Er liegt weit über dem von K. H. WEDEPOHL<sup>46</sup> berechneten Durchschnittswert für Tonschiefer (1,6%). Dieser  $\text{Na}_2\text{O}$ -Wert scheint mir stark für einen wesentlichen Anteil an Eruptivgesteinskomponenten in dem feinen Verwitterungsschutt, aus dem sich diese Grauwacke zusammensetzt, zu sprechen. Außerdem kann man ihn wohl als einen Hinweis für eine rasche mechanische Verwitterung betrachten.

Der große Unterschied in den Werten für  $\text{CaO}$  könnte auf zwei Arten erklärt werden:

1. Die Eruptivgesteine, die an der Lieferung des Verwitterungsmaterials beteiligt waren, sind von vornherein arm an basischen Plagioklasen gewesen (z. B. Granodiorite und Quarzdiorite).

2. Die basischen Plagioklase waren gegenüber der Verwitterung weniger resistent als die sauren.

Wahrscheinlich haben beide Faktoren eine Rolle gespielt.

Die dunklen Gemengteile der Eruptiva (Amphibole und Pyroxene) werden ebenso

wie die Feldspäte rasch von der Verwitterung erfaßt. Dabei könnte  $\text{Mg}^{++}$  in der Lösung weggeführt worden sein, soweit es nicht bei der Bildung der Chlorite wieder gebraucht wurde.

Die hier angeschnittenen Probleme sollen weiter unten (Kapitel VIII) in Zusammenhang mit den Ergebnissen der mikroskopischen Auszählung weiter erörtert werden.

### VIII. Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Nach den verschiedenen Untersuchungen, die ich an der Oberharzer Kulm-grauwacke durchführte, läßt sich über dieses Gestein folgendes sagen:

Es handelt sich um ein klastisches Sedimentgestein mit wechselnden Gehalten von Quarz, Feldspat, Chlorit und Glimmer, sowie Bruchstücken verschiedener Tiefen- und Ergußgesteine, verschiedener Quarzite, Kieselschiefer, Tonschiefer, Sandsteine und Metamorphite der Epizone. In vielen Proben wurden auch Bruchstücke von Gneis registriert. Grobkörnige Grauwacken enthalten oft „Tonschieferflatschen“, die wegen ihrer Größe nicht in den Korngrößenbereich der sie umgebenden Komponenten passen und die meistens leicht plastisch verformt sind.

Tabelle 13

	Probe Gr. St. IV/25	Durchschnitts- werte in Prozent für Eruptiv- gesteine von CLARKE und WASHINGTON
$\text{SiO}_2$	63,1	59,12
$\text{TiO}_2$	1,2	1,05
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16,7	15,34
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,4	3,08
$\text{FeO}$	3,1	3,80
$\text{MnO}$	0,1	0,12
$\text{MgO}$	1,9	3,94
$\text{CaO}$	1,2	5,08
$\text{Na}_2\text{O}$	3,1	3,84
$\text{K}_2\text{O}$	2,1	3,30
$\text{H}_2\text{O}^+$	3,8	} 1,15
$\text{H}_2\text{O}^-$	0,5	
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,4	0,30
$\text{CO}_2$	0,2	0,10
S		0,05
	99,8	100,10

Das Gestein steht bankig an. Die Mächtigkeit der Bänke liegt zwischen 1 dm und einigen Metern. Ihnen sind geringmächtige Lagen von Tonschiefer eingeschaltet, die sich durch einen höheren Chloritgehalt und einen weniger hohen Gehalt am muskovitischem Glimmer von den oben erwähnten „Tonschieferflatschen“ unterscheiden. Diese Tonschiefer enthalten oft Pflanzenreste, die manchmal verkohlt sind. Einige dieser Zwischenlagen bestehen nur aus „Pflanzenhäcksel“. Sie enthalten außerdem die für die stratigraphische Gliederung wichtigen Goniatiten.

Wie bereits in Kapitel IV erwähnt wurde, zeigen sehr viele Grauwackebänke eine Korngrößenabnahme vom Liegenden zum Hangenden einer Bank. Diese Abnahme der Korngröße kann, besonders in mächtigen Bänken, durch erneute grobe Lagen unterbrochen werden und sich so innerhalb einer Schicht einige Male wiederholen. Der mittlere Korndurchmesser kann von einer Bank zur anderen sehr stark wechseln.

Alle diese Erscheinungen deuten auf rhythmische Veränderungen in den Sedimentationsbedingungen hin, wobei die Tonschiefersedimentation offenbar die Ablagerungsform in Normalzeiten war, die zeitweise durch Schüttungen groben Materials unterbrochen wurde.

Als Lieferant für diese Schüttungen wird von der Mehrzahl der Autoren, die sich bisher mit diesem Problem befaßt haben, die „Mitteldeutsche Schwelle“ verantwortlich gemacht. Es handelt sich dabei nach R. BRINKMANN<sup>2</sup> um einen relativ schmalen Festlandsrücken, der sich etwa aus der Gegend von Nancy in nordöstlicher Richtung bis in die Gegend von Halle erstreckte, im Zuge orogener Vorphasen im Visé eine Hebung erfuhr und mächtige Sedimentmassen besonders in die ihm nordwestlich vorgelagerte Saumtiefe schüttete.

Wie man sich den Ablagerungsmechanismus im einzelnen vorzustellen hat, ist nicht ganz einfach zu sagen. An Hinweisen haben wir den schon erwähnten Wechsel von Grauwackebänken mit Tonschiefer und den Unterschied in der mittleren Korngröße der einzelnen Grauwackebänke. Dazukommen die schon von PH. H. KUENEN u. Mitarb.<sup>19ff.</sup>) beschriebenen Fließ- und Wulststrukturen (sole markings) an der Liegendfläche mancher Grauwackebänke (Abb. 3) und die weit verbreitete Erscheinung der Korngrößenabnahme vom Liegenden zum Hangenden einer Schicht. Besonders die beiden letztgenannten Phänomene dienen diesen Autoren als Beweis dafür, sich die Ablagerung der Grauwacken in Form von „turbidity currents“ (Suspensionsströme großer Dichte) vorzustellen.

Die Untersuchung der Korngestalt hat ergeben, daß neben den Quarzen auch solche Komponenten, die gegenüber mechanischer Beanspruchung weniger resistent sind, wie z. B. Feldspäte und Granitbruchstücke, besonders schlecht gerundet sind. Gerade diese Komponenten liegen heute in den Grauwacken zum großen Teil in einem erstaunlich guten Erhaltungszustand vor. Aus diesen Beobachtungen lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Verwitterung auf dem Festland hatte eine überwiegend mechanische Komponente. Man könnte in diesem Zusammenhang daran denken, daß diesem Festland eine schützende Pflanzendecke in unserem heutigen Sinne fehlte (K. MÄGDEFRAU<sup>20</sup>).

2. Das angefallene Verwitterungsmaterial konnte infolge großer Reliefunterschiede rasch abtransportiert werden. Der unterschiedliche Rundungsgrad

gleicher Komponenten spricht für verschieden lange Transportwege. Der allgemein schlechte Rundungsgrad spricht für einen nicht sehr langen Transportweg des gesamten Materials.

3. Die Ablagerung muß in Form plötzlich einsetzender Schüttungen erfolgt sein. Die scharfe Liegendgrenze grobkörniger Einschaltungen spricht besonders deutlich dafür (Abb. 5). Für diese Schüttungen könnte man einmal tektonisch bedingte Veränderungen des Reliefs, unter Umständen aber auch Klimaveränderungen verantwortlich machen.

Die außerordentlich schlechte Sortierung, besonders der grobkörnigen Grauwacken (s. Tabelle 4), spricht für raschen Transport und alsbaldige Ablagerung.

Außer der Frage nach ihren Bildungsbedingungen erscheint mir die Frage nach der Zusammensetzung dieser Sedimente wichtig.

Ein bedeutender Punkt bei der Beurteilung der Ergebnisse der mikroskopischen Auszählung ist die Tatsache, daß der Gehalt an Eruptivgesteinsresten etwa 40 Vol.-% des Gesteins ausmacht, wenn man einen großen Teil der Quarze und Feldspäte in diesen Wert einbezieht, was nach deren optischen Befund im Vergleich mit größeren Granit- und Granodioritbruchstücken zulässig ist. Diese Tatsache wird auch durch die Ergebnisse der chemischen Analysen (S. 272) bestätigt. Man muß danach annehmen, daß granitische und granodioritische Gesteine einen wesentlichen Anteil an dem Festland hatten, das man als Liefergebiet für die Oberharzer Kulmgrauwacke verantwortlich macht. Neben diesen granitischen Gesteinen wurden saure, intermediäre und basische Ergußgesteine abgetragen. Bei ihnen überwiegen die intermediären Typen. Insgesamt sind sie jedoch höchstens mit 5% an der Zusammensetzung der Grauwacken beteiligt.

An reinen Sedimenten lieferte dieses Festland verschiedene Varietäten von Tonschiefern, Kieselschiefern und Sandsteinen, auch Bruchstücke von Kalkstein wurden vereinzelt angetroffen.

Einen breiten Raum nehmen dann wieder Phyllite, Glimmerschiefer und andere Metamorphite der Epi-Zone ein.

Ebenso sind Quarzite in den verschiedensten Ausbildungsformen und den verschiedensten Graden der Metamorphose stark vertreten.

Gneisbruchstücke wurden in Proben beider Aufschlüsse gefunden. Verschiedene Anzeichen, wie z. B. das häufige Vorkommen von kataklastischen Quarzen, das Auftreten von Quarz-Feldspat-Trümmergestein, von Quarziten mit Mylonitisierungszonen, von Gneisen mit deutlichen Anzeichen einer präkristallinen Deformation, schließlich von Phylliten mit einer zweiten Schieferung (in statu nascendi) u. a. m. sprechen deutlich dafür, daß viele der Liefergesteine bereits vor ihrer Abtragung dynamometamorph beansprucht waren.

Die Unterschiede in der Zusammensetzung der Grauwacken, die sich zwischen den beiden von mir für eine genauere Untersuchung ausgewählten Aufschlüssen Ok I und Gr.St. IV ergeben haben, sind unerheblich. Sie beruhen im wesentlichen darauf, daß im Aufschluß Ok I mehr grobkörnige Schichten erfaßt wurden als bei dem Aufschluß Gr.St. IV. Der Unterschied zeigt sich besonders im Gehalt an sauren Tiefengesteinen, der im Aufschluß Ok I größer ist. — Die Gesteinsbruchstücke nehmen von den grobkörnigen zu den feinkörnigen Grauwacken etwa von 40% bis auf etwa 10% ab. Die Granitbruchstücke, deren Einzelkomponenten (Quarz und Feldspat) einen mittleren Korndurchmesser von etwa 200–300  $\mu$

haben, können in den feinkörnigen Grauwaren, deren oberste Korngrößengrenze gerade bei  $200\ \mu$  liegt, kaum noch als Gesteinsbruchstücke in Erscheinung treten.

Ein Vergleich mit den von HELMBOLDT und HUCKENHOLZ untersuchten „Tanner Grauwaren“ zeigt besonders in Hinblick auf die Gesteinsbruchstücke eine sehr große Ähnlichkeit beider Gesteinskomplexe in ihrer Zusammensetzung. An Unterschieden wäre hervorzuheben:

1. Vielleicht ein etwas stärkeres Hervortreten der Gneiskomponente (leider werden von beiden Autoren keine quantitativen Angaben über den Gehalt an Gneisbruchstücken gemacht — wahrscheinlich wegen ihrer geringfügigen Bedeutung).

2. Das Verhältnis Quarz-Feldspat hat sich in den Kulmgrauwaren deutlich zugunsten des Quarzes verschoben. Die Tatsache kommt auch klar in den  $\text{SiO}_2$ -Werten der chemischen Analysen zum Ausdruck. In der Tabelle 14 seien deshalb noch einmal die Durchschnittsanalysen verschiedener Autoren zum Vergleich angeführt.

Ein Vergleich mit einigen wenigen Dünnschliffen von Kulmgrauwacke aus der Gegend von Gießen, die mir freundlicherweise Herr D. HENNIGSEN zur

Verfügung stellte, läßt ebenfalls eine weitgehende Übereinstimmung in den Gesteinsbruchstücken mit der Oberharzer Kulmwacke erkennen.

Man kann nach diesen Untersuchungen, zumindest für die Tanner und die Kulmgrauwacke im Harz, dasselbe Liefergebiet verantwortlich machen. Ob, und wie weit bei der Entstehung der Kulmgrauwacke etwa schon tiefere Stockwerke des Festlandes von der Abtragung erfaßt waren, ist schwer zu sagen. Die Zunahme an Gneisbruchstücken in den Kulmgrauwaren scheint mir für eine derartige Aussage nicht genügend gesichert zu sein. Der Unterschied im Quarz-Feldspatverhältnis kann auch durch klimatische Veränderungen oder auch durch Unterschiede in der Länge des Transportweges erklärt werden.

Um diese Aussagen in einen noch größeren Zusammenhang stellen zu können, fehlen uns noch exakte petrographische und mineralogische Untersuchungen der Kulmgrauwacke des Rheinischen Schiefergebirges und unter Umständen auch der Grauwaren aus dem Flözleeren. Darüber hinaus wäre eine gute zusammenfassende mineralogisch-petrographische Untersuchung der Konglomerathorizonte aus all diesen Gebieten zu begrüßen.

Tabelle 14 (Werte in Prozent)

	I	II*	III	IV
$\text{SiO}_2$	70,6	72,10	68,56	68,59
$\text{TOi}_2$	0,7	0,53	0,08	0,42
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13,5	13,09	12,51	13,25
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,2	1,64	2,80	0,71
FeO	1,6	3,01	1,87	3,77
MnO	0,1	0,06	0,05	0,35
MgO	1,6	1,28	3,29	1,55
CaO	1,3	1,25	0,83	1,98
$\text{Na}_2\text{O}$	2,9	2,57	4,33	3,62
$\text{K}_2\text{O}$	1,6	1,00	1,78	1,56
$\text{H}_2\text{O}^+$	2,8	2,00	2,38	2,36
$\text{H}_2\text{O}^-$	0,3	0,26	0,80	—
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,2	0,05	0,06	0,15
C/CO <sub>2</sub>	0,6	0,09/1,10	CO <sub>2</sub> 0,52 C 0,07	CO <sub>2</sub> 1,64 C 0,10
S			0,08	0,02
	100,0	100,03	100,01	100,27

I Durchschnitt aus 6 Proben Kulmgrauwacke (MATTIAT).

II Durchschnitt aus 6 Proben Kulmgrauwacke (LOCHER).

III Durchschnitt aus 3 Proben Tanner Grauwaren (HELM-BOLD). IV Durchschnitt aus 2 Proben Tanner Grauwaren

(HUCKENHOLZ).

\* Nicht veröffentlicht.



Ich halte es nicht für sinnvoll, die von mir untersuchte Oberharzer Kulm-grauwacke in irgendeines der von früheren Autoren aufgestellten Schemata zu stecken. Ich habe es vielmehr als meine Aufgabe betrachtet, eine möglichst genaue Beschreibung und Charakterisierung eines Gesteines zu geben, das zu den ersten gehörte, auf die man den Namen Grauwacke anwendete. Dieses Gestein sei noch einmal kurz charakterisiert als eine Grauwacke, im Durchschnitt bestehend aus: 27% Quarz, 19% Feldspat, 21% Zwischenmittel (hauptsächlich Chlorit und Glimmer), 30% Gesteinsbruchstücken, 2% Schwermineralen, 1% selten auftretenden Bestandteilen.

Ich danke meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. W. CORRENS, für die Überlassung dieser Arbeit und für alles, was ich im Mineralogischen und Sedimentpetrographischen Institut der Universität Göttingen unter seiner Leitung lernen durfte.

Für zahlreiche anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise bin ich Frau Dr. P. SCHNEIDERHÖHN, Herrn Doz. Dr. O. BRAITSCH, Herrn Doz. Dr. K. H. WEDEPOHL, Herrn Prof. Dr. S. KORITNIG und Herrn Dr. F. LIPPMANN zu besonderem Dank verpflichtet.

Herrn R. SCHLOTE danke ich für sein freundliches Entgegenkommen bei der Herstellung von etwa 200 Dünnschliffen. Für verständnisvolle Hilfsbereitschaft habe ich allen Angestellten des Instituts zu danken. Wertvolle stratigraphische Hinweise verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn Dr. H. SCHNEIDER.

### Zusammenfassung

Mit dem Ziel einer möglichst genauen Beschreibung und Charakterisierung wurden zwei Profile aus der Oberharzer Kulm-grauwacke untersucht. Es handelt sich dabei um Profile aus der ältesten und der jüngsten stratigraphisch gesicherten Grauwacke führenden Kulmstufe in diesem Gebiet (III  $\beta$  3 und III  $\gamma$ ).

Um eine möglichst große Allgemeingültigkeit der Aussagen zu sichern, wurden zusätzlich Proben aus sieben weiteren Aufschlüssen, die über das ganze Oberharzer Gebiet verteilt sind, zu Vergleichsuntersuchungen herangezogen.

Die Mineral- und Gesteinskomponenten der Proben wurden mikroskopisch bestimmt und beschrieben. Ihr Gehalt wurde quantitativ nach dem Punktzählverfahren von GLAGOLEV in Dünnschliffen bestimmt.

Von verschiedenen charakteristischen Proben mit verschiedenem mittleren Korndurchmesser wurden quantitative chemische Analysen durchgeführt, ihre Korngrößenverteilung ermittelt und die Korngestalt ihrer wichtigsten Komponenten beschrieben.

Eine besondere — hauptsächlich röntgenographische Untersuchung — wurde an den, den Grauwacken zwischengeschalteten Tonschiefern und an den Tonschieferflatschen in den Grauwacken durchgeführt.

Anhand der Untersuchungsergebnisse wurde eine Deutung der Entstehungsbedingungen versucht. Dabei wurden Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Liefergebietes, sowie Fragen nach dem Abtragungs-, Transport- und Ablagerungsmechanismus dieser Grauwacken besonders berücksichtigt.

### Literatur

- <sup>1</sup> BRINDLEY, G. W.: X-ray identification and crystall structures of clay-minerals. Mineral. Soc. London 1951.
- <sup>2</sup> BRINKMANN, R.: E. KAYSER, Abriß der Geologie, Bd. I u. II. Stuttgart: Ferdinand Enke 1954.
- <sup>3</sup> CHAYES, F.: Petrographic modal analysis. London: Willey & Sons 1956.



- <sup>4</sup> CHAYES, F., and H. W. FAIRBAIRN: A test of the precision of thinsection. Analysis by point counter. *Amer. Mineralogist* **36**, 704—712 (1951).
- <sup>5</sup> CORRENS, C. W.: Einführung in die Mineralogie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1949.
- <sup>6</sup> CORRENS, C. W.: Wissenschaftliche Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition auf dem Vermessungsschiff „Meteor“, Teil III, Sedimente. 1937.
- <sup>7</sup> CORRENS, C. W.: Zur Methodik der Schwermineraluntersuchung. *Z. angew. Mineral.* **4** (1943).
- <sup>8</sup> CORRENS, C. W.: Chemische Verwitterung der Silikate. *Naturwiss.* **28**, 369ff. (1940).
- <sup>9</sup> DRESCHER-KAADEN, F. K.: Die Feldspat-Quarz-Reaktionsgefüge der Granite und Gneise und ihre genetische Bedeutung. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1948.
- <sup>10</sup> FISCHER, H.: Petrographie der Graywacke. *Jb. Preuß. Geol. Landesanst.* **54**, 320—343 (1933).
- <sup>11</sup> FREISE, F. W.: Untersuchung von Mineralen auf Abnutzbarkeit bei Verfrachtung in Wasser. *Z. Kristallogr., Petrogr., Abt. B.* **41**, 1—7 (1931).
- <sup>12</sup> FREUND, H.: Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Bd. IV, Teil 1. Frankfurt a. M.: Umschau-Verlag 1955.
- <sup>13</sup> FUHRMANN, A.: Die Gliederung der Kulmstufe III $\beta$  in der Umgebung von Clausthal-Zellerfeld. *Geol. Jb.* **66**, 227—248 (1951).
- <sup>14</sup> GOODYEAR, J., and W. J. DUFFIN: The identification and determination of plagioclase feldspars by X-ray powder method. *Mineral. Mag. J. mineral. Soc.* **30**, 306—326 (1954).
- <sup>15</sup> HELMBOLD, R.: Beitrag zur Petrographie der Tanner Graywacke. *Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **3**, 243—288 (1952).
- <sup>16</sup> HILLEBRAND, W. F., and G. E. F. LUNDELL: Applied inorganic analysis. New York 1955.
- <sup>17</sup> JASMUND, K.: Die silikatischen Tonminerale, 2. Aufl. Weinheim (Bergstr.): Verlag Chemie 1955.
- <sup>18</sup> KOBOLD, A.: Die Gliederung des Oberharzer Kulm nach Goniatisiten. *Jb. Preuß. Geol. Landesanst.* **53**, 450—515 (1932).
- <sup>19</sup> KUENEN, PH. H.: Graded bedding with observations on lower paleozoic rocks. *Brit. Amsterd.* **8** (Verh. Acad.) 1953.
- <sup>20</sup> KUENEN, PH. H., and C. I. MIGLIORINI: Turbidity currents as a cause of graded bedding. *J. Geology* **58**, 91—127 (1950).
- <sup>21</sup> KUENEN, PH. H., and H. W. MENARD: Turbidity currents, graded and non graded deposits. *J. Sedim. Petrogr.* **22**, 83—96 (1952).
- <sup>22</sup> KUENEN, PH. H., and A. CAROZZI: Turbidity currents and sliding in geosynclinal basins of the Alps. *J. Geology* **61**, 363—373 (1953).
- <sup>23</sup> KUENEN, PH. H.: The difference between sliding and turbidity flow. *Deep-Sea Res.* **3**, 134—139 (1956).
- <sup>24</sup> KUENEN, PH. H., and J. E. SANDERS: Sedimentation phenomenes in Kulm and Flözleeres Graywacke in Sauerland Oberharz, Germany.
- <sup>25</sup> KUENEN, PH. H.: Sole markings of graded Graywacke — beds. *J. Geology* **65**, 231ff. (1957).
- <sup>26</sup> KRYNINE, P. D.: The megascopic study and field classification of sedimentary rocks. *J. Geology* **56** (1948).
- <sup>27</sup> MACHATSCHKI, F.: Spezielle Mineralogie. Wien: Springer 1953.
- <sup>28</sup> MÄGDEFRAU, K.: Paläobiologie der Pflanzen, 2. Aufl. Jena: Gustav Fischer 1953.
- <sup>29</sup> MEMPEL, G.: Die Gliederung des Kulms in der Sösemulde und die Kulmkonglomerate im Oberharz. *Abh. Preuß. Geol. Landesanst., N.F.*, 153 (1933).
- <sup>30</sup> MOOS, A., v., u. F. DE QUERVAIN: Technische Gesteinskunde. Basel: Birkhäuser 1948.
- <sup>31</sup> MÜNZNER, H., u. P. SCHNEIDERHÖHN: Das Sehnenschnittverfahren, eine Methode zur Bestimmung der Korngrößenverteilung klastischer Sedimentgesteine aus Dünnschliffen. *Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petr.* **3**, 456—471 (1953).
- <sup>32</sup> PETTIJOHN, F. J.: Sedimentary rocks, 2. edit. New York: Harper & Brothers 1956.
- <sup>33</sup> RIMSAITE, J.: Über die Eigenschaften der Glimmer in Sanden und Sandsteinen. *Beitr. Mineral. u. Petr.* **6**, 1—51 (1957).
- <sup>34</sup> ROSENBUSCH, H.: Elemente der Gesteins-Lehre. Bearbeitet von A. E. OSANN. Stuttgart: Schweizbartsche Verlagsbuchhandlung 1923.
- <sup>35</sup> SCHMIDT, H.: Die karbonischen Goniatisiten Deutschlands. *Jb. Preuß. Geol. Landesanst.* **45**, 489—609 (1924).

- <sup>37</sup> SCHMIDT, H.: Zur Stratigraphie des Unterkarbons im Harz. Z. dtsch. geol. Ges. **91**, H. 7.
- <sup>38</sup> SCHNEIDER, H.: Teilprofile der Kulmstufe III (Visé) im Innerstetal bei Clausthal und Lautenthal (Oberharz). Roem. I (Dahlgrün-Festschrift), S. 103—132. 1954.
- <sup>39</sup> SCHNEIDERHÖHN, P.: Eine vergleichende Studie über Methoden zur quantitativen Bestimmung von Abrundung und Form an Sandkörnern. Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petr. **4**, 172—191 (1954).
- <sup>40</sup> SCHNEIDERHÖHN, P.: Untersuchungen zur Siebanalyse von Sanden und zur Darstellung ihrer Ergebnisse. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. [Abh.] **85**, 141—202 (1953).
- <sup>41</sup> SCHRIEL, W.: Die Geologie des Harzes. Hannover 1954.
- <sup>42</sup> SCHÜLLER, A.: Petrographie und tektonische Stellung des metamorphen Granites von Dessau. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. [Abh.] Abt. A **82**, 121—142 (1951).
- <sup>43</sup> SHAPIRO, L., and W. W. BRANNOCK: Rapid analysis of silicate rocks. Geol. Survey Bull. **165** (1951).
- <sup>44</sup> TRÖGER, W. E.: Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, Teil I. Stuttgart: Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung 1956.
- <sup>45</sup> U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Applied Mathematics. Ser. 10: Tables for conversion of X-ray diffraction angles to interplaner spacing.
- <sup>46</sup> WEDEPOHL, K. H.: Spurenanalytische Untersuchung an Tiefseetonen aus dem Atlantik. Cosm. et Geoch. Act. (1960).
- <sup>47</sup> WEIGELT, J.: Die Gliederung und die Formenverteilung im unteren Kulm des Oberharzes. Jb. Preuß. Geol. Landesanst. **37**, 157—271 (1918).
- <sup>48</sup> HUCKENHOLZ, H. G.: Sedimentpetrographische Untersuchungen an Gesteinen der Tanner Grauwacke. Beitr. Mineral. u. Petrogr. **6**, 261—298 (1959). (Diese Arbeit konnte leider erst in den letzten Kapiteln berücksichtigt werden.)

Dr. BERNHARD MATTIAT,  
Bundesanstalt für Bodenforschung Hannover, Wiesenstr. 1

# Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse

Von Dr. KONRAD SAGEL

Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft A. G.,  
Frankfurt am Main

(Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis

Herausgegeben von H. MAYER-KAUPP, Heidelberg. VIII. Band)

VIII, 204 Seiten Gr.-8<sup>o</sup>. 1958. Steif geheftet DM 28,—

## AUS DEN BESPRECHUNGEN

„Zahlenwerte und Funktionen, die bei der Strukturuntersuchung mit Röntgenstrahlen immer wieder benötigt werden, hat der Verfasser aus zahlreichen Quellen zusammengestellt und so ein kleines Handbuch geschaffen, das die Arbeit im Labor wesentlich erleichtern kann. Der übersichtliche Aufbau der drei Hauptabschnitte, die die Indizierung der Interferenzen, Intensitätsberechnungen und die Analyse des Streuuntergrundes umfassen, erlaubt es, die gesuchten Werte oder Tabellen schnell zu finden. Die Formeln stehen mit kurzen Erläuterungen für den Gebrauch vor den Tabellen. Auf ihre Ableitung wurde allgemein verzichtet und das einschlägige Schrifttum zitiert. Bei dem Nutzen, den das Buch bringt, dürfte ihm eine weite Verbreitung sicher sein.“

*Metalloberfläche*

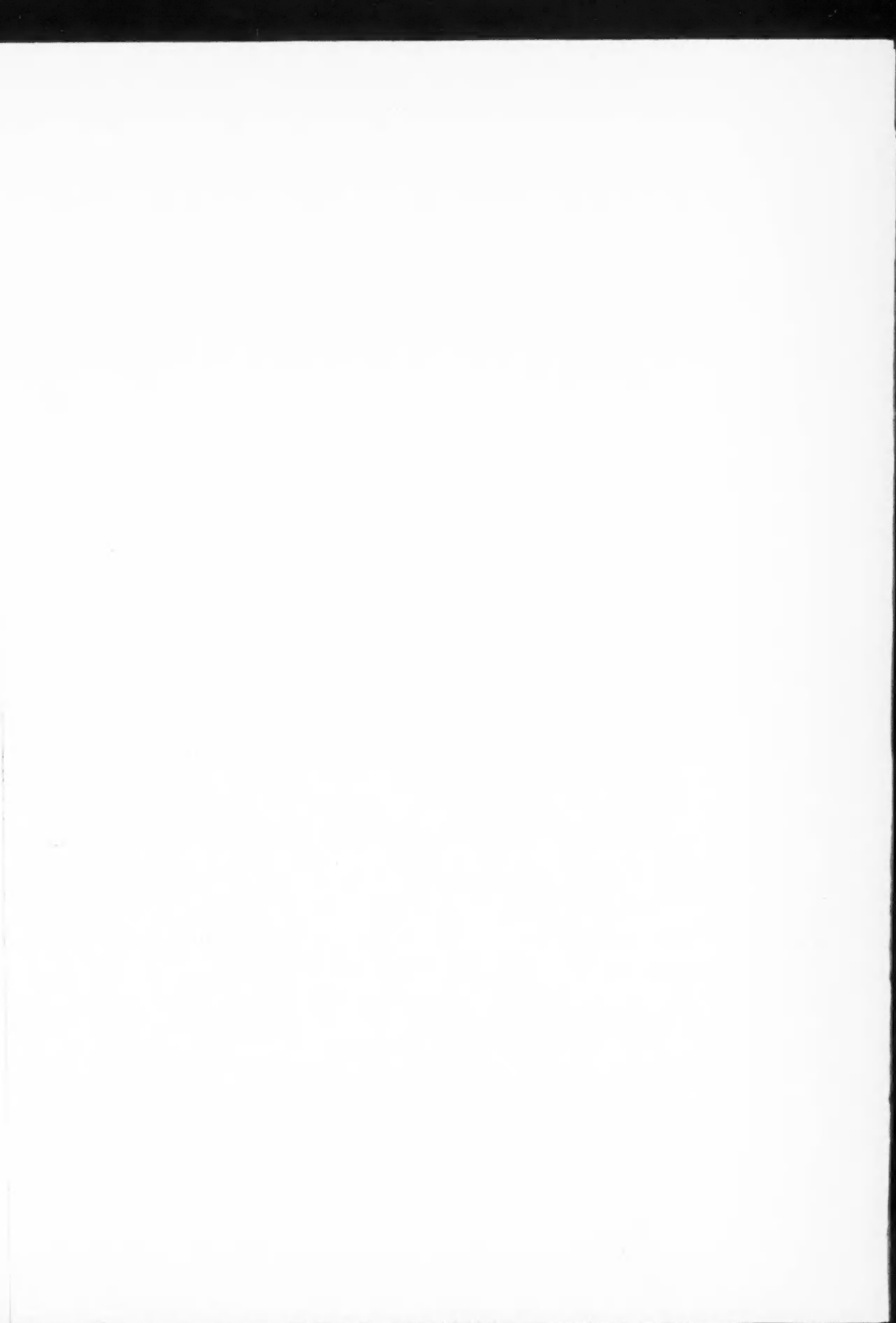
**SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG**

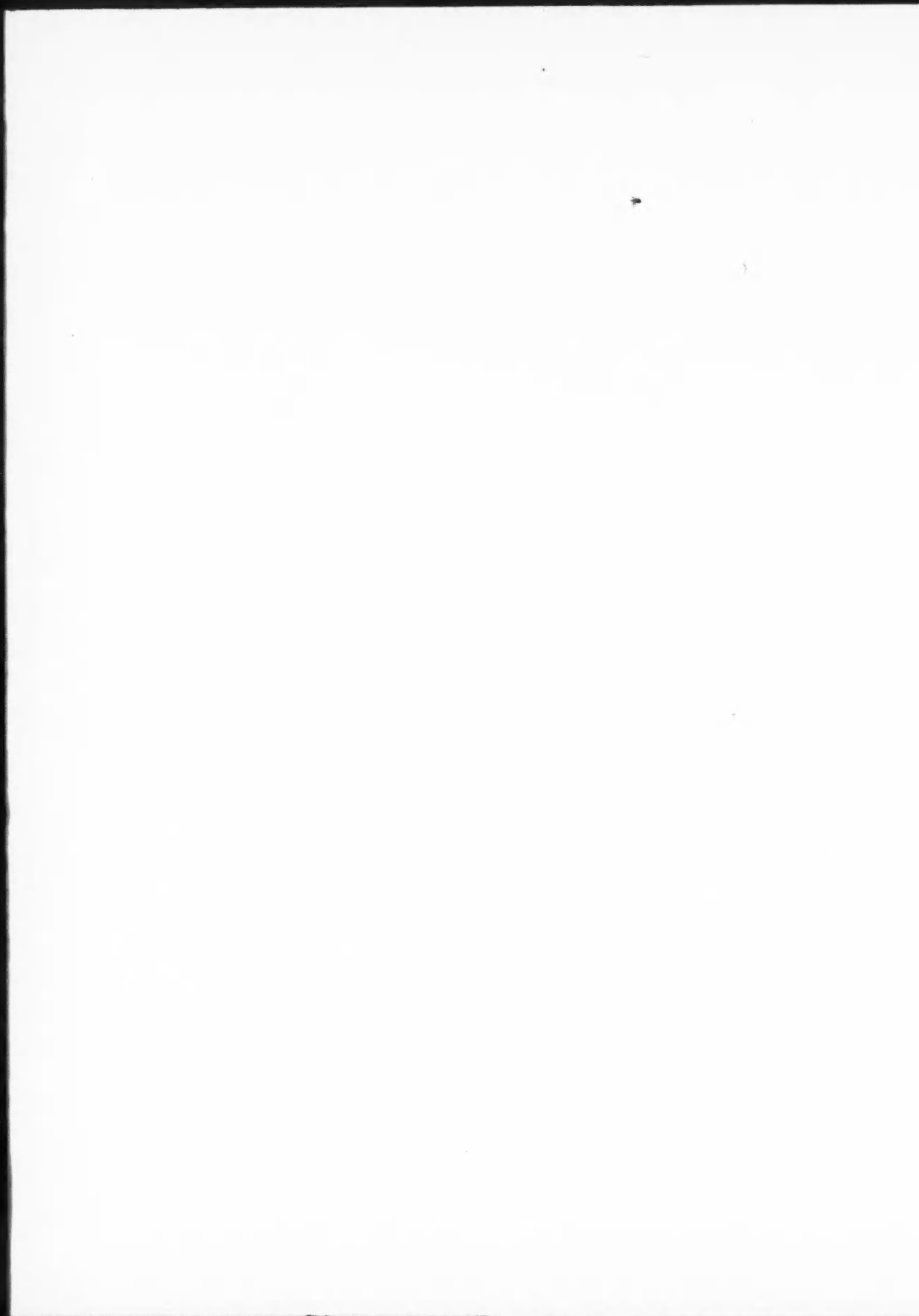
MÜLLER, G., Hydrothermale Veränderungen an Sandsteinen am Basalt-Kontakt. Der Kontakt vom Marda-Paß, Provinz Harar, E-Äthiopien. Mit 13 Textabbildungen . .	207
NOLL, W., H. KIRCHER und W. SYBERTZ, Über synthetischen Kobaltchrysotil und seine Beziehungen zu anderen Solenosilikaten. Mit 8 Textabbildungen . . . . .	232
MATTIAT, B., Beitrag zur Petrographie der Oberharzer Kulmgrauwacke. Mit 17 Textabbildungen . . . . .	242

### Hinweise für Autoren

Es wird gebeten, bei der Abfassung der Manuskripte folgendes zu beachten:

1. Ausführung der Arbeiten, die in Deutsch, Englisch oder Französisch abgefaßt sein können, in Maschinenschrift auf einseitig beschriebenen Blättern.
2. Voranstellungen einer kurzen Zusammenfassung des Inhalts *vor* dem Text, bzw. Inhaltsübersicht mit Seitenangabe.
3. Angabe von Ursprungsort und Abschlußdatum.
4. Es ist notwendig, den vollen ausgeschriebenen Vornamen des Verfassers anzugeben.
5. Fußnoten sind laufend durch die ganze Arbeit durchzunummerieren.
6. Literaturangaben, die nur im Text berücksichtigte Arbeiten enthalten dürfen, erfolgen mit vollständigem Titel der Arbeit, Zeitschriftentitel, Band-, Seiten- und Jahreszahl. Bücher müssen mit vollem Titel, Auflage, Ort, Verlag und Jahr zitiert werden. Die Literaturangaben sind am Schluß der Arbeit nach den Autorennamen *alphabetisch* anzuordnen.
7. Zeichen für Maßeinheiten, Konstanten, Formelzeichen, Abkürzungen usw. sind in Übereinstimmung mit dem Gmelinschen Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., zu bringen.
8. Die Beschriftung der Abbildungsvorlagen wird lediglich mit Bleistift erbeten; erläutern-der Text dazu ist gesondert beizufügen. Angabe einer kurzen, klaren *Unterschrift* für jede Abbildung erbeten.
9. Besondere Hervorhebungen im laufenden Text erfolgen durch *Kursivsatz* und sind im Manuskript durch *Unterstreichen* der betreffenden Wörter zu bezeichnen.
10. Für Kleindruck vorgesehene Stellen sind am Rande des Manuskriptes durch einen vertikalen Strich unter Beifügung des kleinen Buchstabens p zu kennzeichnen.
11. Autoren-Namen werden in Kapitälchen (MEIER) gesetzt und sind im Manuskript mit Großbuchstaben zu schreiben.







*Postverlagsort Berlin*

# BEITRÄGE ZUR MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE

UNTER MITWIRKUNG VON

TOM. F. W. BARTH  
OSLO

W. v. ENGELHARDT  
TÜBINGEN

P. ESKOLA  
HELSINKI

HERAUSGEGEBEN VON

C. W. CORRENS  
GÖTTINGEN

7. BAND, 5. HEFT

MIT 52 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 10. OKTOBER 1960)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN • GÖTTINGEN • HEIDELBERG  
1960

*Preis DM 37,80*

## Beiträge zur Mineralogie und Petrographie

Begründet und herausgegeben 1947 von O. H. ERDMANNSDÖRFFER unter Mitwirkung von C. W. CORRENS und H. STEINMETZ als „Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“. Ab Band 1 Heft 2/3 herausgegeben von O. H. ERDMANNSDÖRFFER unter Mitwirkung von C. W. CORRENS, F. K. DRESCHER-KADEN u. H. STEINMETZ.

Redaktion ab Band 4 Heft 5 (1955): C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN, D. HOENES u. H. STEINMETZ; für Band 5 Heft 1: C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN u. H. STEINMETZ; für Band 5 Hefte 2—4: C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN, W. v. ENGELHARDT u. H. STEINMETZ.

Ab Band 6 „Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“, Berlin, Springer

Die „Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“ erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zu Bänden vereinigt werden, und sind durch die Buchhandlungen zu beziehen.

Von jeder Arbeit werden 50 Sonderdrucke unentgeltlich geliefert, weitere gegen entsprechende Berechnung.

Der Autor erhält einen Unkostenersatz von DM 20.— für den 16seitigen Druckbogen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Bei Arbeiten aus Instituten ist eine Erklärung des Direktors oder eines Abteilungsleiters beizufügen, daß er mit der Publikation der Arbeit aus dem Institut bzw. der Abteilung einverstanden ist und den Verfasser auf die Aufnahmebedingungen aufmerksam gemacht hat.

Manuskripte und alle redaktionellen Anfragen werden erbeten an:

*Professor Dr. Tom. F. W. Barth, Mineralogisch-Geologisches Museum, Oslo 45 (Norwegen),*  
oder an

*Professor Dr. C. W. Correns, Sedimentpetrographisches Institut der Universität, (20b) Göttingen,*  
*Lotzestraße 13, oder an*

*Professor Dr. W. v. Engelhardt, Mineralogisches Institut der Universität, Tübingen, Wilhelm-*  
*straße 56, oder an*

*Professor Dr. P. Eskola, Mineralogisches Institut der Universität, Helsinki (Finnland)*

### Springer-Verlag

Heidelberg  
Neuenheimer Landstr. 28—30  
Fernsprecher 27901

Berlin-Wilmersdorf  
Heidelberger Platz 3  
Fernsprecher 830301

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

*Inhaltsverzeichnis siehe Umschlagseite 4*

Aus dem Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Mainz

## Über die Petrographie und Genese der Tonsteine aus dem Rotliegenden des Saar-Nahe-Gebietes

Von

DIETER HEIM

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 26. Juni 1960)

### Inhaltsübersicht

	Seite
A. Einführung . . . . .	281
B. Methodik . . . . .	282
C. Allgemeine makroskopische Beschreibung . . . . .	284
D. Die Tonsteine des Oberrotliegenden . . . . .	287
I. Gefüge und mineralische Zusammensetzung . . . . .	287
II. Über die Strukturtypen der Oberrotliegend-Tonsteine . . . . .	289
III. Über den Chemismus der Oberrotliegend-Tonsteine . . . . .	295
IV. Zur Genese der Oberrotliegend-Tonsteine . . . . .	300
1. Über sekundäre chemisch-mineralische Materialveränderungen . . . . .	300
2. Sedimentation und Transport . . . . .	303
3. Natur des Materials . . . . .	307
V. Mineralanteile und Alkaligehalt von Oberrotliegend-Tonsteinen (Tabelle 7). . . . .	307
E. Die Tonsteine des Unterrotliegenden . . . . .	313
F. Zur Nomenklaturfrage . . . . .	314
Zusammenfassung . . . . .	315
Literatur . . . . .	316

### A. Einführung

In seiner „Geognostischen Beschreibung des Landes zwischen der unteren Saar und dem Rheine“ erwähnt STEININGER (1840) unter den „von Trapp veränderten Gesteinen“ S. 119 auch einen „Thonstein oder geglühten Schieferthon“ aus der Gegend von Dannenfels am Donnersberg. GÜMBEL (1846) und später vor allem REIS griffen das Wort auf für eine im weiteren Bereiche des Donnersberges sehr verbreitete und im Gelände durch harte sowie helle und bunte Farben stets sehr auffallende Gesteinsgruppe. Der Vielfalt dieser Gesteine entsprachen ursprünglich auch Bezeichnungen wie „Porphyr-Ton“, „Porphyrit-Mergel“ u.a. Später verschwanden solche Worte wieder, dafür wurde jedoch der „Tonstein“ immer mehr zu einem Sammelbegriff einer großen Anzahl von Gesteinen im Rotliegenden des Saar-Nahe-Gebietes, die man nicht eindeutig einem bekannten Gesteinstyp zuordnen konnte.

Die Entstehung dieser Gesteine wurde anfangs kaum eingehender diskutiert. Im wesentlichen sah man in ihnen feinste Abschlämmprodukte eines Porphyres oder Porphyrtuffe. Von SCHUSTER erschien 1913 eine erstmalige mikroskopische Untersuchung verschiedener Tonsteine. Er erkannte bei einigen Proben im Dünnschliff „feinsten Porphyrdetritus“ und glaubte danach die alten Auffassungen der Olsbrücker Tonsteine als Abschlämmprodukte bestätigen zu können. Später brachte man die Rotliegend-Tonsteine wohl auch manchmal in Verbindung mit den wesentlich bekannteren und in neuerer Zeit vor allem von GUTHÖRL, HOEHNE

und SCHÜLLER (1956) eingehend diskutierten und untersuchten Tonsteinen aus dem Karbon des Saarlandes. Das Problem der Rotliegend-Tonsteine wurde nach SCHUSTER nur noch einmal von FENCHEL (1954) aufgegriffen. Seine diesbezüglichen Untersuchungen kamen jedoch nicht zur Vollendung.

Eine sichere Entscheidung unter den verschiedenen Deutungsmöglichkeiten war nun ohne gründliche petrographische Bearbeitung von vornherein aussichtslos. Einer solchen aber stehen zwei für die Rotliegend-Tonsteine des Saar-Nahe-Gebietes sehr charakteristische Schwierigkeiten entgegen und zwar einmal die Verwischung ihres ursprünglichen Gefüges durch eine starke diagenetische Beanspruchung und zum anderen ihre außerordentliche Feinkörnigkeit. Vor allem diese macht die Zuhilfenahme röntgenographischer Hilfsmittel und die Anwendung solcher optischer Methoden, die SCHUSTER noch nicht zur Verfügung standen, unerlässlich. Ich bin Herrn Prof. Dr. H. FALKE als dem Direktor des Geol.-Paläont. Institutes der Universität Mainz zu sehr großem Dank verpflichtet, daß er die Voraussetzungen und Möglichkeiten für derartige Untersuchungen bewirkte und meine Arbeit auch später in jeder Weise unterstützte und erleichterte. Ebenso bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet, ohne deren außerordentlich großzügige Hilfe die hier vorliegenden Untersuchungen unmöglich gewesen wären.

Bei der Vielfalt der heute unter die Bezeichnung „Tonstein“ fallenden Gesteine im Saar-Nahe-Gebiet sollte vor allem versucht werden, zu einer Vorstellung der Natur jener den eigentlichen Tonsteincharakter bedingenden Faktoren und damit zu einer Begriffsklärung zu gelangen. Dies Arbeitsziel erforderte oftmals eine sehr generelle Behandlung des Problems und einen Verzicht auf die weitere Verfolgung wichtiger, im Zusammenhang mit den Tonsteinen auftretender petrographisch-mineralogischer Einzelprobleme. Eine weitere Einschränkung betrifft die Untersuchung von Tonsteinen aus der Kuseler und Lebacher Gruppe<sup>1</sup>. Sie stehen nach Verbreitung und geologischer Bedeutung hinter den Tonsteinen des höheren Rotliegenden zurück. Ihre detaillierte Ausdeutung hätte eine Sonderuntersuchung erforderlich gemacht. So wurde auf eine eingehende Bearbeitung verzichtet. Sie werden hier mehr beschreibend erwähnt und den Tonsteinen der Grenzlagergruppe gegenübergestellt werden.

Die Berichterstattung über die Untersuchungen soll in 2 Teilen erfolgen. In der hier vorliegenden Arbeit soll nur die Petrographie der Tonsteine zur Darstellung gelangen, in HEIM (1961) dagegen die geologischen Verhältnisse, insbesondere die petrographisch-regionalen Beziehungen im Vordergrund stehen.

### B. Methodik

Aus der Pfälzer, der Nahe- und der Primsmulde wurden insgesamt etwa 240 Tonsteine aus dem Oberrotliegenden und 10 Tonsteine aus dem Unterrotliegenden gesammelt (über die Probenahme vgl. HEIM 1961) und zur Untersuchung gebracht.

An den Tonsteinproben wurden zunächst ihre Gefügeeigenschaften an Hand von Dünnschliffen und in einigen Fällen auch an Aggregaten im Streupräparat untersucht. Nun ist die normale Schliffdicke von etwa 0,03 mm bei den feinkörnigen Tonsteinen zur Erkennung ihrer Mikrostruktur viel zu dick. Anderer-

<sup>1</sup> Bezeichnungen nach FALKE (1954 und 1955).

seits lassen sich ihre textuellen Eigenschaften gerade bei dieser Stärke am besten untersuchen. Daher sind die Dünnschliffe solcher Proben randlich stets keilförmig zugeschliffen worden. Die Mikrostruktur konnte dann in der Nähe der Keilschneiden sichtbar gemacht werden.

Zur näheren Bestimmung der Einzelbestandteile mußte das Probematerial bis auf eine Korngröße von  $< 6,3 \mu \varnothing$  zerkleinert werden. Solch weitgehende Zerkleinerung erwies sich sowohl für die weiteren optischen wie auch für die röntgenographischen Untersuchungen in vielen Fällen als unbedingt erforderlich. Der Versuch einer Zerlegung des Materials in seine ursprünglichen Kornbestandteile ist bei dem hohen Verfestigungsgrad der meisten Tonsteine von vornherein gänzlich aussichtslos. So wurden die Proben mechanisch im Eisenmörser zerstoßen, im Atterberg-Zylinder geschlämmt und der Rückstand  $> 6,3 \mu \varnothing$  anfangs einer nochmaligen Zerkleinerung unterzogen. Stichproben ergaben jedoch, daß ein etwa bei der Zerkleinerung auftretender Gang von Mineralzusammensetzung und Chemismus mit den (künstlich erzeugten) Korngrößen auf jeden Fall außerhalb der Nachweismöglichkeiten der hier verwandten Bestimmungsmethoden liegen muß. Daher wurde später die nach der ersten Zerkleinerung gewonnene Schlämfraktion  $> 6,3 \mu \varnothing$  im allgemeinen nur noch für Kontrolluntersuchungen verwandt.

Von dem derart vorbereiteten Material wurde nun die mineralische Zusammensetzung mit Hilfe von drei verschiedenen Methoden (und größtenteils unabhängig voneinander) halbquantitativ bestimmt und zwar

1. *Optisch* unter Anwendung des Phasenkontrastverfahrens (PILLER). Dieses erwies sich vor allem beim Nachweis sehr geringfügiger Mineralanteile sowie für alle quantitativen Bestimmungen im Korngrößenbereich  $1-6 \mu \varnothing$  als außerordentlich günstig und in manchen Fällen durch keine andere Methode ersetzbar. Nach einiger Kenntnis des Probematerials konnten die Mineralanteile nach diesem Verfahren meistens mit einer Genauigkeit abgeschätzt werden, die etwa einer Auszählung von 300 Körnern entspricht.

2. *Röntgenographisch* unter Anwendung einer Vakuumkamera und des Texturverfahrens nach JASMUND (1950).

Die Methode wurde verwandt, obwohl das vorbereitete Material gewöhnlich überwiegend aus annähernd isometrischen Körnern bestand. Es zeigte sich jedoch, daß das Texturverfahren seiner fokussierenden Anordnung und des dadurch bedingten (und bei dem hier untersuchten Material unbedingt erforderlichen) hohen Auflösungsvermögens wegen auch in solchen Fällen mit Vorteil zu verwenden ist. Der dann natürlich meist stark gestörte Textureffekt der Schichtsilikate ließ sich manchmal nach dem Intensitätsverhältnis gewisser (hk0)- und (001)-Reflexe abschätzen. Meist ist der Glimmeranteil jedoch gering und wurde dann nur optisch bestimmt. Die Anteile der Hauptkomponenten aber konnten wiederum nach entsprechender Kenntnis des Materials und der Fehlermöglichkeiten durch eine visuelle Abschätzung der Intensitätsverhältnisse bestimmter, dicht beieinanderliegender und zu verschiedenen Mineralen gehöriger Reflexe halbquantitativ ermittelt werden.

3. *Chemisch* durch eine flammenphotometrische Alkalibestimmung. Es zeigte sich sehr bald, daß dem Alkalichemismus der Tonsteine eine besondere Bedeutung zukommt. Da das Material weiterhin im allgemeinen aus nur wenigen und

chemisch gut definierten Komponenten besteht, lassen sich durch die Alkali-bestimmung die röntgenographisch und optisch ermittelten wichtigsten Mineral-verhältnisse gut kontrollieren.

Die Anwendung aller 3 Methoden war stets notwendig, da jedem dieser Verfahren gewisse, durch die Natur des Tonsteinmaterials bedingte Fehler-möglichkeiten innewohnen. Zudem ergänzen sie sich oft in sehr günstiger Weise.

### C. Allgemeine makroskopische Beschreibung

In die spätere Verallgemeinerung des Begriffes „Tonstein“ im Rotliegenden des Saar-Nahe-Gebietes (vgl. S. 281) fielen auch viele grobkörnige, brekziöse, weiche oder auch mürbe und tuffartige Abarten. Bei den hier vorliegenden Untersuchungen wurden lediglich die brekziösen und tuffartigen Gesteine von offenbar basischem Charakter nicht berücksichtigt, im übrigen jedoch der Begriff „Tonstein“ zunächst einmal im weitest möglichen Sinne verwandt. Dann umfaßt er nach Gefüge, Härte, Farbe und anderen spezielleren Ausbildungsmerkmalen also bereits makroskopisch eine große petrographische Mannigfaltigkeit und alle Übergangstypen sowohl zu Schiefertönen und Arkosen wie auch zu echten Tuffen. Dadurch, daß gewisse Merkmale gern gemeinsam auftreten und andere wiederum sich weitgehend ausschließen, heben sich aus dieser Vielfalt jedoch bestimmte Grundtypen heraus, die sich nun in der speziellen Ausbildung der verschiedenen Tonsteine in einer mehr oder minder reinen Weise ausdrücken.

Für eine Einteilung und Beschreibung der einzelnen Tonsteintypen wird man am besten von ihren strukturellen Eigenschaften ausgehen. Dem Charakter der Tonsteine im ursprünglichen Sinne des Wortes entspricht dann am besten der feinkörnigste unter ihnen, nämlich der völlig „dichte“ Tonstein mit glatten oder fast glatten Bruchflächen. Er tritt in allen Farbtönungen zwischen weiß, grün, rot und violett auf, ist gewöhnlich jedoch relativ hell, sehr hart und oft von einem etwas kieseligen Habitus. Sehr charakteristisch für ihn ist eine durch verschiedene Farbabstufungen hervorgerufene Bänderung, die häufig stärkere oder schwächere Fältelungen aufweist, welche nicht selten in regellose Schlieren-zonen übergehen (vgl. Abb. 1). Derartige Erscheinungen sind besonders gut an Gesteinsanschnitten zu beobachten. Ein weiteres gelegentlich auftretendes Merkmal des dichten Tonsteines sind meist unregelmäßig geformte, etwa 1—2 mm große Kaoliniteinschlüsse. Diese Einschlüsse halten sich gewöhnlich an Milli-meter bis Zentimeter mächtige Lagen im Gestein, in denen sie dann jedoch außerordentlich zahlreich auftreten können (vgl. Abb. 2). In seltenen Fällen durchsetzen sie auch regellos das gesamte Gestein oder es treten nur entsprechende Hohlräume ohne Kaolinitausfüllung auf.

„Feinkörnig“ sollen Tonsteine genannt werden, wenn an ihren Bruchflächen gerade noch eine Körnung festzustellen ist. Dann gehört zu ihnen der größte Teil der gesammelten Tonsteine. Sie stehen zum Teil den dichten Ausbildungen nahe, zum Teil können sie auch einen schiefertonartigen Habitus annehmen. Die den dichten Tonsteinen ähnlichen Typen treten ebenfalls in grünen, roten und violetten, meist jedoch dunkleren Farbtönungen auf. Hiervon führen vor allem die grünen Tonsteine manchmal reichlich Pflanzenreste und (oder) weisen auch gelegentlich vorwiegend durch bituminöse Lagen bewirkte Bänderungen auf. Allgemein sind jedoch Bänderungen, Fältelungserscheinungen und Schlieren



bei weitem nicht so verbreitet wie in den dichten Tonsteinen. Weiterhin erreichen sie kaum jemals deren Härte. Dies trifft in noch stärkerem Maße für die

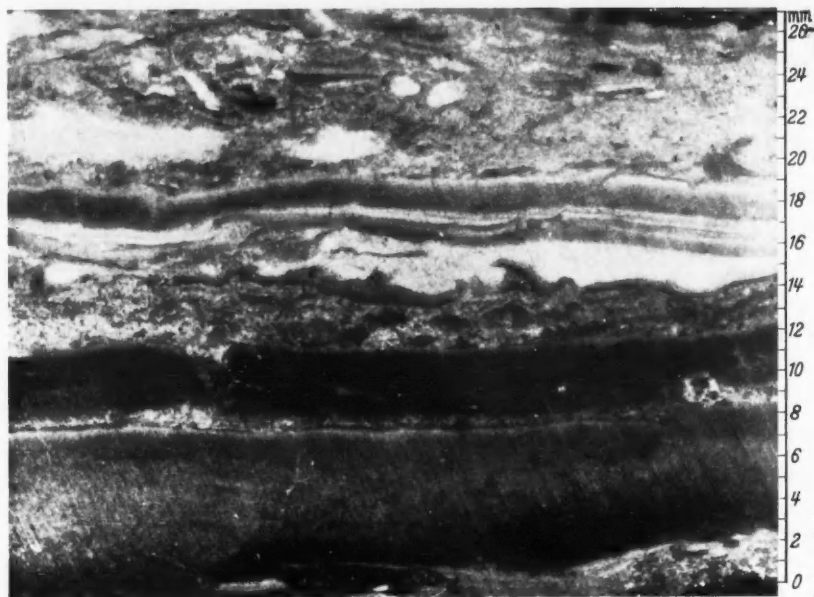


Abb. 1. Bänderungen, Fältelungen und Schlieren der Probe 3e (1 Teilstrich = 1 mm)

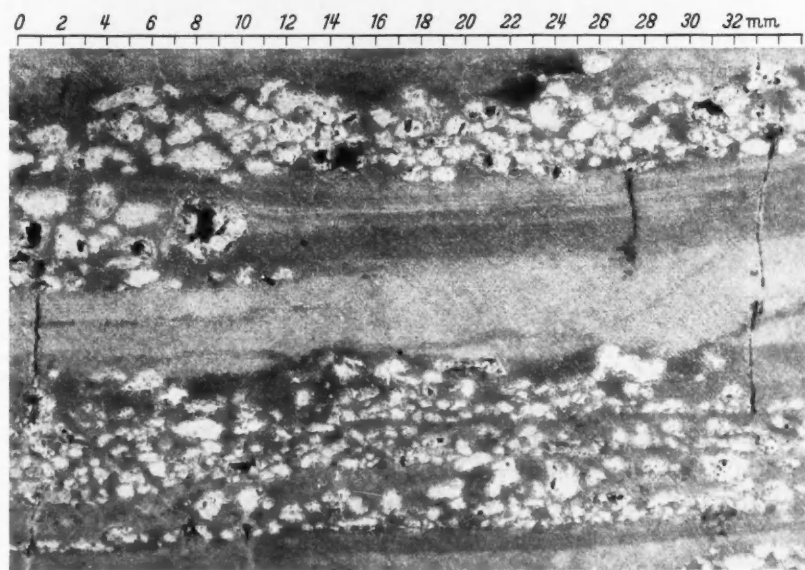


Abb. 2. Kaolinitbläschen der Probe 6b (1 Teilstrich = 1 mm)

schiefer-tonartigen Ausbildungen zu. Diese sind relativ weich und besitzen oft eine den Schichtflächen parallele, allerdings niemals ebenflächige Spaltbarkeit. Rote Farben mit grüngrauen Entfärbungshöfen herrschen vor.

Tonsteine, bei denen nach der Rauheit ihrer Bruchflächen und (oder) einer makroskopisch erkennbaren Körnung mindestens ein Teil ihrer Komponenten in den mittel- bis grobpsammitischen Bereich fällt, sollen als „grobkörnige“ Tonsteine bezeichnet werden. Die Mehrzahl ist hell oder nur schwach gefärbt und gefleckt. In der Kuseler und Lebacher Gruppe sind die grobkörnigen Ton-



Abb. 3. „Verkerbte“ Schichtoberfläche der Probe 17j

steine auch oft von grauen Tönungen. Manchmal scheinen in ihnen die härteren psammitischen Körner verschmiert durch ein weißes Zwischenmittel. Hierdurch können sie den Eindruck völlig kaolinisierter Arkosen erwecken. Die typischen grobkörnigen Tonsteine sind jedoch stets sehr fest. Einige Varietäten sind reich an eingeregelter Biotiten.

Tonsteine mit psephitischen Komponenten sollen nach ihrem gewöhnlichen Habitus „tuffartig“ genannt werden. Als psephitische Bestandteile können in ihnen auftreten: Porphy- oder Porphyritfragmente, mehr oder weniger aufgeblätterte Biotitpakete, Tonschiefer- oder Schiefertong-Bröckchen und schließlich Fragmente irgendeines sekundär zersetzten und makroskopisch nicht näher

bestimmbaren Materials. Dieses kann der Grundmasse sehr ähnlich sein und hebt sich dann nur durch eine schwache Fleckung von ihr ab. Insgesamt verleihen diese groben Bestandteile dem Tonstein oft einen brekziösen Charakter. Manche Varietäten sind zudem mürbe, weich oder auch porös und schlecht geschichtet. Die tuffartigen Tonsteine kommen meistens in sehr hellen bis roten Tönungen vor, seltener in grünlichen oder grauen.

Zwei eigentümliche Begleiterscheinungen der Tonsteine aus dem Oberrotliegenden und der Tholeyer Gruppe treten mit Vorliebe in den tuffartigen Tonsteinen auf oder bedingen erst deren Charakter. Hierzu gehört einmal die Begleitung mancher Schichtflächen mit mehr oder weniger eckigen, unregelmäßig geformten Fragmenten oder (und) kerbenartigen Eindrücken. Vor allem diese sind weitverbreitet. Sie können alle Größen von etwa 1 mm bis 2 cm annehmen, sind auf der gleichen Schichtfläche jedoch gewöhnlich relativ gleichkörnig (vgl. Abb. 3). Sodann sind oftmals derartige Kerben ausgefüllt mit abgeflachten Bröckchen einer talkartigen, weißen bis grünlichen Substanz. Diese können aber auch unabhängig von Kerben und Schichtflächen das gesamte Gestein regellos durchsetzen und ihm erst den tuffartigen Habitus verleihen. GÜMBEL (1878) nannte die Substanz zunächst „hygrophyllitartiges Mineral“ (nach dem „Hygrophyllit“ von LASPEYRES 1873), später wurde die Bezeichnung „Hygrophyllit“<sup>1</sup> dann allgemein gebräuchlich.

#### D. Die Tonsteine des Oberrotliegenden

##### I. Gefüge und mineralische Zusammensetzung

Eine Dünnschliffdurchsicht der Proben zeigt, daß ihrer makroskopisch-petrographischen Mannigfaltigkeit eine noch größere ihres Mikrogefüges entspricht. Es kommen sowohl alle Texturen und Korngrößen wie auch alle Sortierungen vor. Weiterhin können die Komponenten gerundet sein oder nur aus eckigen Splintern bestehen. Die Bänderungen der dichten und feinkörnigen Tonsteine entpuppen sich als Sedimentationszyklen mit gradierten Bettungen, Fältelungen und Schlieren als sekundäre Störung oder Wiederaufbereitung solcher Bettungen. Alle Texturerscheinungen wie auch Gradierungen werden jedoch bei diesen Typen meistens nur durch Glimmer ausgedrückt, die in einer im Dünnschliff nicht näher zu bestimmenden Grundmasse enthalten sind.

Unter den Komponenten der feinkörnig-groben und tuffartigen Tonsteine erkennt man vor allem Quarz, sauren Plagioklas (seltener Orthoklas) und beide Glimmer. Vor allem bei den grobkörnigen und tuffartigen Typen können dann hierzu noch sehr reichlich Gesteinsbruchstücke von pelitischen Sedimenten (überwiegend Tonschiefer) oder saure Eruptivgesteine treten. Rote Farbtöne werden durch Eisenhydroxyde (seltener Hämatit), grüne Farbtöne durch Biotit und seine Zersetzungsprodukte hervorgerufen. In einigen Tonsteinen wurde überdies Glas gefunden. Der Schwermineralanteil ist stets sehr gering und besteht im wesentlichen aus Apatit und Zirkon. Auch Calzit tritt nur äußerst selten und dann als offenbare Sekundärbildung auf.

Das Verhältnis dieser Komponenten zueinander ist jedoch in den verschiedenen Proben sehr unterschiedlich und manchmal sind nur Glimmer oder Tonschieferbröckchen + Quarz oder Quarz + Feldspat allein erkennbar. Gemeinsam ist

<sup>1</sup> Eine eingehende Beschreibung dieser Substanz ist für die nächste Zeit vorgesehen.

den Tonsteinen so lediglich nur noch ein gewisser, jedoch auch wieder sehr unterschiedlicher Anteil einer feinkörnigen, im Dünnschliff nicht weiter bestimmbar Substanz, die meist eine stärkere oder schwächere Aggregatdoppelbrechung zeigt, manchmal aber auch fast isotrop zu sein scheint. Sie kann als nahezu homogene Matrix auftreten oder auch als gröberes Korn mit mehr oder minder deutlichen Umrissen am Gefüge der grobkörnigen Tonsteintypen beteiligt sein. In einigen Fällen entspricht diese Substanz offenbar zersetztem Feldspatmaterial, von dem sie dann gelegentlich auch noch Relikte enthält. Den größten Anteil stellt sie im allgemeinen in den dichten und feinkörnigen Tonsteintypen. Hier wurde sie röntgenographisch und optisch mit Hilfe des Phasenkontrastverfahrens als ein eng verwachsenes Quarz-Orthoklas-Gewebe bestimmt. Quarz und Orthoklas stehen dabei meistens im Verhältnis 1,2—1,7. Nach Vergleichsuntersuchungen müssen beide Minerale aber auch wesentlich an der Zusammensetzung

Tabelle 1. *Netzebenenabstände und relative Intensitäten des Matrix-Feldspates (CuK $\alpha$ -Strahlung mit Ni-Folie)*

<i>d</i>		<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
6,46	br.	10	3,28	40	2,171	50
5,83	br.	5—10	3,21	100	2,014	40
3,93		10	2,978	80	1,929	20
3,77		80	2,894	50	1,848	10
3,45		20	2,755	40	1,794	50

der Aggregatsubstanz in den grobkörnigeren Tonsteinen beteiligt sein. Bemerkenswert ist die völlige Übereinstimmung von Lage und Intensitäten der Feldspatreflexe. Nach dem Alkaliechemismus der  $F_x$ -Strukturen

(vgl. Abschnitt D, IV.) muß es sich um sehr reine Kalifeldspäte handeln. Von den in der Literatur angegebenen  $d(hkl)$  und  $I$ -Werten sind am ehesten diejenigen eines von BRINDLEY (1951, Tabelle 13) angegebenen Adulares mit den entsprechenden Werten der Matrix-Feldspäte vergleichbar (vgl. Tabelle 1). Da jedoch auch hier keine völlige Übereinstimmung herrscht, wurde eine Anzahl verschiedener Orthoklase, Mikrokline, Adulare und Sanidine auf gleiche Weise röntgenographisch untersucht. Auch dabei ergab sich eine annähernde Übereinstimmung der Reflexe nur mit denen von 2 Adularen.

Die Reflexe von Feldspat und Quarz sind stets scharf. Im Phasenkontrast erkennt man in fast allen Proben einen gewöhnlich sehr kleinen (<1%) Anteil von isotropen Splintern mit Brechungsindizes zwischen 1,500 und 1,510. Er steht jedoch in keiner Beziehung zum Anteil an Aggregatsubstanz oder dem Grad ihrer Isotropie. Amorphe Kieselsäure soll man nach GOLDBERG durch längeres Erhitzen auf 870° C nachweisen können, da sich diese hierbei in Cristobalit umwandelt. Nun zeigte von mehreren Proben mit viel Aggregatsubstanz nur eine nach 14tägigem Erhitzen auf 900—1000° C den (101)-Reflex von Tief-Cristobalit, diese enthielt aber größere Mengen von sekundärem Quarz (vgl. S. 301). Es ließ sich somit auf direktem Wege in den Aggregaten kein größerer Anteil von amorpher Substanz nachweisen. Den im Dünnschliff als „Glas“ bestimmten Körnern dagegen entspricht stets ein größerer Anteil von isotropen Körnern niedriger Lichtbrechung im Pulverpräparat.

An Tonmineralen tritt Kaolinit, Illit und wahrscheinlich ein Chlorit auf. Kaolinit ist am weitesten verbreitet, sein Anteil liegt jedoch meistens nur zwischen etwa 2 und 5%. Durch breite Illitreflexe macht sich stets ein größerer Anteil von Schiefermaterial oder auch manchmal von stark zersetzten Biotiten bemerkbar.

Mit beiden im Zusammenhang stehen vielleicht auch Reflexe, die denen eines nicht quellfähigen chloritischen Minerals entsprechen.

Röntgenographisch ließ sich in vielen Fällen auch Hämatit nachweisen. Goethit-Reflexe wurden dagegen in keinem Falle gefunden.

Von den Plagioklasen der gröberen Komponenten wurden 22 Körner aus verschiedenen Proben auf dem U-Tisch vermessen. Sie entsprachen alle nach TRÖGER (1952) reinen oder fast reinen Albiten von Hochtemperatur — wie auch Tieftemperaturform.

## II. Die Strukturtypen der Oberrotliegend-Tonsteine

Unter den vielfachen Kombinationsmöglichkeiten von Struktur, Textur und Komponentenzusammensetzung lassen sich wiederum bestimmte Tonsteintypen erkennen, die sich teilweise mit den makroskopischen Typen decken und bei denen man gleiche oder ähnliche Bildungsbedingungen vermuten darf. Die sinnvolle Einbeziehung der mikroskopisch gefundenen Eigenschaften in den weiteren Gang der Untersuchungen erfordert nun eine strenge Klassifikation nach eben diesen Eigenschaften, die aber möglichst weitgehend bereits einer genetischen Einteilung und somit auch den obigen Typen entsprechen soll. Unter diesen Gesichtspunkten hat sich eine Einteilung einmal nach strukturellen Merkmalen und zum andern nach dem Anteil an Aggregatsubstanz als zweckmäßig erwiesen. Sie wurde folgendermaßen gewählt:

### a) Zweiteilung nach der Kornsortierung.

Es kam hierbei darauf an, einen den Verhältnissen der Tonsteine entsprechenden und relativ gut abzuschätzenden Grenzwert irgendeines Sortierungsindex festzulegen. Die verschiedenen in der Literatur angegebenen Definitionen von einzahligen Ausdrücken für die Sortierung beziehen sich nun aber stets auf mehr oder minder vollständige Korngrößenanalysen, die im Dünnschliff nur sehr mühsam und ohne die entsprechende Sicherheit durchführbar gewesen wären. Daher wurden 2 Komponenten als „ungleichkörnig“ definiert, wenn das Verhältnis ihrer mittleren Schnittdurchmesser höher als 3 (bzw. unter einem Drittel) lag. Alle Proben nun, deren Dünnschliffe mehr als 10 Flächenprozent ungleichkörniger Kornpaare enthalten, wurden als *T*-Strukturen ausgeschieden und nicht mehr weiter unterteilt.

### b) Dreiteilung aller übrigen Proben nach der mittleren Korngröße und zwar als

*F*-Strukturen mit mittleren Korngrößen  $< 20 \mu \varnothing$

*M*-Strukturen mit mittleren Korngrößen von  $20\text{—}100 \mu \varnothing$

*G*-Strukturen mit mittleren Korngrößen  $> 100 \mu \varnothing$ .

### c) Unterteilung dieser Strukturen nach Komponentenanteilen und zwar

#### 1. Zweiteilung der *F*-Strukturen nach ihrem Glimmergehalt in

$F_{\alpha}$ -Strukturen mit  $< 10\%$  Glimmer

$F_{\beta}$ -Strukturen mit  $> 10\%$  Glimmer.

#### 2. Vierteilung der *M*- und *G*-Strukturen nach ihrem Anteil an Aggregatsubstanz in

(*M*, *G*) *a*-Strukturen mit  $< 10\%$  Aggregatsubstanz

(*M*, *G*) *b*-Strukturen mit  $10\text{—}50\%$  Aggregatsubstanz

(*M*, *G*) *c*-Strukturen mit  $50\text{—}90\%$  Aggregatsubstanz

(*M*, *G*) *d*-Strukturen mit  $> 90\%$  Aggregatsubstanz.



Die Einteilung nach strukturellen Eigenschaften ist natürlich nur sinnvoll, wenn sie sich auf das primäre, im Augenblick der Ablagerung vorhandene, heute jedoch meist stark verwischte Gefüge bezieht. Als Anhaltspunkte dienten hierbei vor allem die bestimmbar Mineralkomponenten, in zweiter Linie auch die Lagerung der Glimmer. Strukturen der Aggregatsubstanz konnten nur in wenigen Fällen mit der erforderlichen Sicherheit bei der Strukturbestimmung verwandt werden.

Nach der obigen Einteilung entsprechen die *F*- und *M*-Strukturen sehr weitgehend den dichten und feinkörnigen makroskopischen Tonsteintypen, die *G*- und *T*-Strukturen den grobkörnigen und tuffartigen Gesteinen. Die charakteristischen Merkmale der einzelnen Strukturen müssen jetzt etwas eingehender besprochen werden.

*Die  $F_x$ -Strukturen.* Diese entsprechen dem bei weitem ausgeprägtesten Strukturtyp der Oberrotliegend-Tonsteine und decken sich weitgehend mit den charakteristischen dichten bis feinkörnigen Tonsteinen im Bereiche der Donnersberg-Mulde. Kennzeichnend für alle *F*-Strukturen ist vor allem die feinkörnige Quarz-Orthoklas-Matrix, in der alle primären Strukturmerkmale verwischt sind. An gröberen Komponenten enthält sie lediglich gut eingeregelter Biotite (selten Muskovit). Der Glimmeranteil kann ziemlich unterschiedlich sein, meistens liegt er jedoch zwischen 3 und 5%. Ist er kleiner als 1%, so vertritt die Probe nach dem dann auch andersartigen Habitus der Matrix sehr wahrscheinlich einen speziellen genetischen Typ, der hier wegen seiner Seltenheit nicht besonders ausgeschieden wurde. Ein weiteres Merkmal gerade der  $F_x$ -Strukturen sind die S. 287 erwähnten Texturercheinungen. Die weitaus meisten Proben bestehen aus einer Abfolge von gradierten Bettungen, die dann teilweise einer Fältelung unterlagen oder noch öfter in kleinere und größere Fragmente zerbrochen. Diese können übereinandergeschoben und nur wenig aus ihrer ursprünglichen Lage herausgebracht oder auch aufgewirbelt und über größere Strecken transportiert sein, denn manchmal finden sich derartige Fragmente bei artfremden Sedimenten. Glimmerreiche Zonen begünstigen stets eine Auffältelung, glimmerarme neigen zum Zerbrechen. Die Mächtigkeit der den gradierten Bettungen entsprechenden Sedimentationszyklen bewegt sich zwischen 0,1–0,2 mm und etwa 0,5 cm. Während die basalen Korngrößen der Zyklen je nach ihrer Mächtigkeit sehr verschieden sein können, sind als feinste Korngrößen in jedem Zyklus wahrscheinlich noch solche von höchstens  $2\mu$   $\varnothing$  zur Sedimentation gelangt. Bemerkenswert ist, daß bei den echten  $F_x$ -Strukturen der Glimmeranteil zum Hangenden hin und so mit sinkenden Korngrößen stets abnimmt und zuletzt oft ganz verschwindet. Hiermit im Zusammenhang steht, daß die Biotite gerade der  $F_x$ -Strukturen nach Lichtbrechung, Pleochroismus und Morphologie meist noch von ausgezeichneter Frische sind und ihre größten Durchmesser weiterhin niemals unter 2–3  $\mu$  hinuntergehen. An der Matrix beobachtet man oftmals eine zum Hangenden hin scheinbar zunehmende Isotropisierung. Diese bewirkt im Verein mit den abnehmenden Glimmern, daß die einzelnen Zyklen mit einer unter  $\times$  Nikols fast oder völlig dunkel erscheinenden Zone scharf abgeschlossen werden (vgl. Abb. 4). Wegen ihrer Glimmerarmut und einer anscheinend relativ frühzeitigen Verfestigung stellen nun diese oberen Zonen fast ausschließlich bei einer mechanischen Beanspruchung des Sedimentes das Material



der oben erwähnten Fragmente (vgl. Abb. 5). Weiterhin bilden sie manchmal Gleitflächen für hangende Aufwirbelungs- und Fältelungszonen.

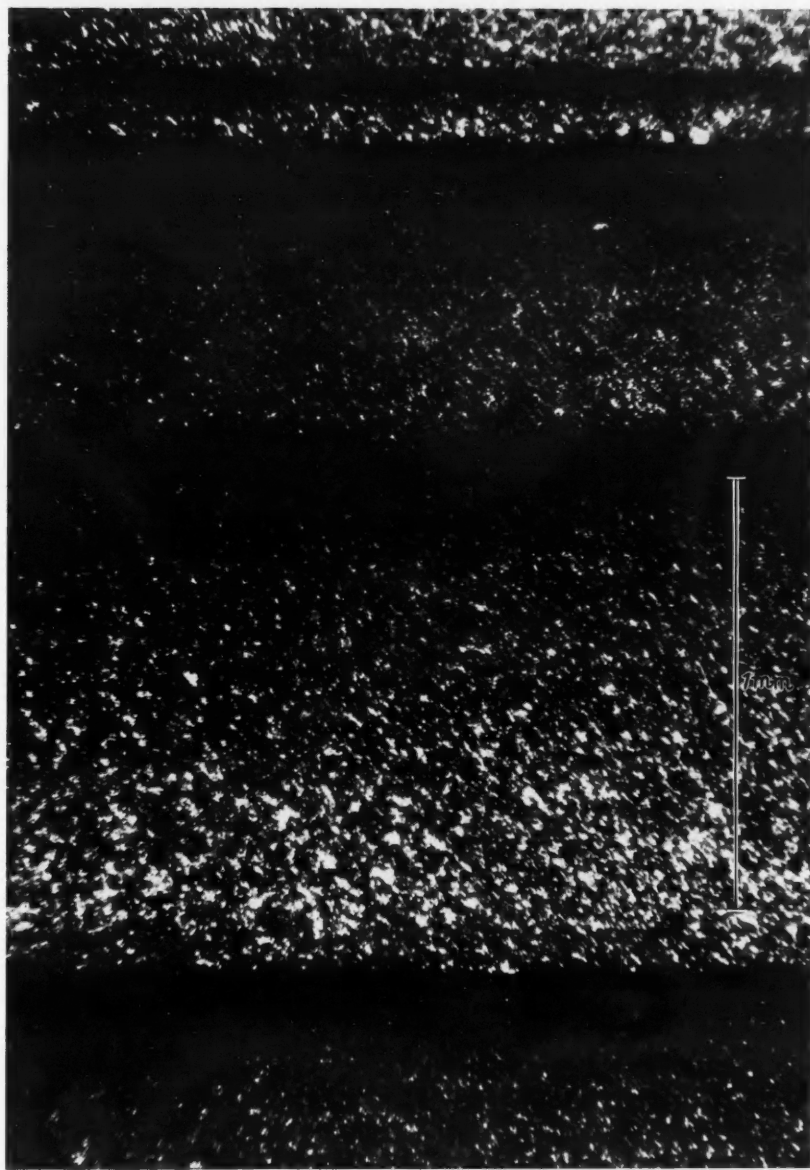


Abb. 4. „Ungestörte“ gradierte Bettung (Probe 1 d). Dünnschliff,  $\times$  Nikols

Untersucht man die Matrix bei starken Vergrößerungen, so erkennt man miteinander verwachsene Partien von undulöser und ganzteiliger Auslöschung. Daneben tritt jedoch oft noch eine Auslöschung auf, wie sie unregelmäßig gelagerte Faseraggregate von positiver Zonenrichtung zeigen. Sichere kristallographische Umrisse waren im Dünnschliff nicht nachzuweisen. Bei den Untersuchungen

von Pulverpräparaten mit dem Phasenkontrastverfahren konnten gelegentlich von Quarzsubstanz umgebende, idiomorphe Orthoklase vermutet werden. Der Durchmesser von gleichzeitig auslöschenden Teilchen liegt etwa zwischen 1 und

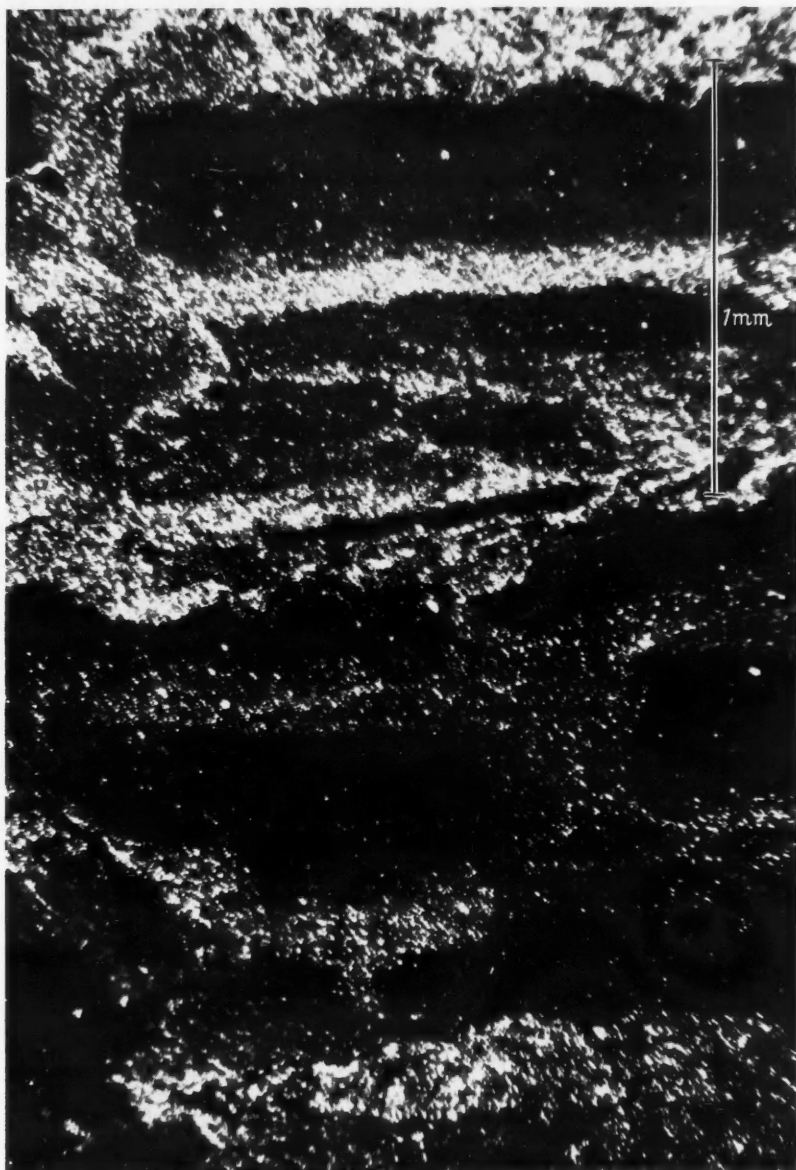


Abb. 5. Sekundär gestörte Bettung mit dislokierten Fragmenten (dunkel) aus den hangensten Zyklenzonen (Probe 2c). Dünnschliff,  $\times$  Nikols

2  $\mu$ . Manchmal scheinen jedoch derartige Teilchen zu dem gleichen, erheblich größeren Korn zu gehören. Es konnten in keinem Falle sichere Beziehungen der Körnung oder einer Matrixstruktur zur Gradierung und damit zur Primärstruktur nachgewiesen werden. Zu ähnlichen Größenordnungen für die Einzel-

minerale der Matrix gelangt man bei dem Versuch einer Größenabschätzung von Teilchen einheitlicher Lichtbrechung mit dem Phasenkontrastverfahren. Nun liegen die kleinsten dieser Teilchen an der Grenze der optischen Auflösbarkeit. Weiterhin liegt bei manchen Proben mit  $F_{\alpha}$ -Struktur der im Phasenkontrast abgeschätzte Quarzanteil erheblich unter dem röntgenographisch ermittelten Anteil, dafür treten dann 10–30% Körner in Lichtbrechungen etwa zwischen 1,530 und 1,544 auf. Ein Chalzedongehalt konnte jedoch nicht nachgewiesen werden (vgl. S. 288). Ausgeschlossen werden muß nach den Röntgenuntersuchungen und dem Alkaliechemismus (vgl. Tabelle 7) auch ein entsprechender Plagioklasanteil. Die Erscheinung steht nur zum Orthoklasgehalt der Proben in einer deutlichen Beziehung. Nach allen Vergleichsuntersuchungen wird hiermit in Übereinstimmung angenommen, daß der Orthoklas auch noch in Korngrößen  $< 1 \mu \varnothing$  auftritt und dann in feinverteilter Form im Quarz diesen Effekt hervorrufen kann.

Die  $F_{\alpha}$ -Strukturen wurden in den Tabellen 6 und 7 noch einmal unterteilt in

$F_{\alpha 1}$ -Strukturen mit mittleren Korngrößen  $< 10 \mu \varnothing$  und

$F_{\alpha 2}$ -Strukturen mit mittleren Korngrößen von  $10$ – $20 \mu \varnothing$ .

Beide Typen zeigen jedoch alle hier angeführten Merkmale in gleicher Ausprägung.

*Die  $F_{\beta}$ -Strukturen.* Ihr mikroskopischer Habitus entspricht im wesentlichen etwa dem der  $F_{\alpha}$ -Strukturen. Der Glimmeranteil übersteigt in keinem Falle 20%. Nicht selten findet man in den  $F_{\beta}$ -Strukturen an bestimmte Zonen gebundene oder disperse dünne Einstreuungen von feinkörnigem Quarz. Da weiterhin der Gesamtkaligehalt meist niedriger liegt als derjenige der  $F_{\alpha}$ -Strukturen (vgl. Tabelle 5), so könnte man in ihnen durch Quarz und Glimmer verdünnte  $F_{\alpha}$ -Strukturen vermuten. Ein gewisser Unterschied zeigt sich schließlich noch in den Texturercheinungen. Zur vollständigen Ausbildung gradiertter Bettungen ist es bei den  $F_{\beta}$ -Strukturen kaum je gekommen, dafür kommen um so öfter mikroskopische Kreuz- und Schrägschichtungen, Fältelungen und Schlieren von größerem und glimmerärmerem Material in feinkörnigem vor, wie sie charakteristisch für unruhige Strömungsverhältnisse sind. Jede Wiederaufbereitung muß jedoch hier an noch unverfestigtem Material stattgefunden haben. Gelegentlich enthalten die Proben auch größere Sedimentfragmente aus  $F_{\alpha}$ -Strukturen. Die meisten der pflanzenführenden Tonsteine aus dem Bereich 8 (vgl. HEIM) gehören zu den  $F_{\beta}$ -Strukturen. So sind ihnen auch manchmal bituminöse Schlieren eingelagert.

*Die  $M_a$ -Strukturen.* Hiervon wurden nur 4 gefunden. Drei von ihnen bestehen neben wenigen Aggregaten lediglich aus miteinander eng verzahnten Quarzen und Feldspäten. Unter diesen tritt stets (im Gegensatz zur Matrix der  $F$ -Strukturen) ein gewisser Albitanteil auf.

*Die  $M_b$ -Strukturen.* Sie besitzen gewöhnlich auch mikroskopisch einen feinsandigen bis schiefer-tonartigen Habitus. Quarz und eingeregelter Glimmer oder Tonschieferbröckchen bilden meistens die Hauptkomponenten. Röntgenographisch und optisch ist oft ein kleiner Plagioklasanteil nachweisbar. Der Orthoklas kommt anscheinend nur in der Aggregatsubstanz vor und liegt meist unter 25%.

Selten sind völlig glimmerlose *Mb*-Strukturen. Sie besitzen stets einen extrem hohen Feldspatgehalt.

*Die Mc-Strukturen.* Ein relativ hoher Anteil an Glimmern (meist Biotiten) oder Tonschieferbröckchen, gute Sortierung und Einregelung der nichtisometrischen Körner kennzeichnen meistens auch diese Strukturen. Häufig wechseln glimmerreiche Zonen mit grobkörnigeren und glimmerärmeren. Auch gradierte Bettungen kommen gelegentlich vor. Der Feldspatanteil ist sehr verschieden. So bilden die *Mc*-Strukturen insgesamt keinen sehr ausgeprägten Typus.

*Die Md-Strukturen.* Unter den gröberen Mineralkomponenten herrschen (manchmal weitgehend zersetzte) Biotite bei weitem vor. Manchmal bilden sie mehr oder weniger aufgeblätterte dicke Pakete. Zurücktretend findet man daneben wiederum Tonschieferbröckchen, Quarz und sehr selten auch Feldspäte als Relikte eines ursprünglich größeren Kornes. Einige Proben enthalten auch keinerlei bestimmbare Primärbestandteile mehr, bei ihnen ist dann jedoch gewöhnlich durch eine sekundäre Serizitbildung das Primärgefüge angedeutet. Der submikroskopische Orthoklasanteil liegt meistens über 30%. Ein geringfügiger Plagioklasgehalt konnte nur in 3 Proben nachgewiesen werden.

*Ga-Strukturen* wurden unter den gesammelten Tonsteinen nicht gefunden.

*Die Gb-Strukturen.* Es wurden insgesamt nur 7 *Gb*-Strukturen gefunden. Quarz, Plagioklas, Tonschieferbröckchen, Biotit, Porphyrbestandteile und Glas sind die häufigsten Komponenten. Sortierung und Einregelung der nichtisometrischen Körner ist meist sehr gut. Bemerkenswert sind die eckigen Umrisse der meisten Quarze und Feldspäte.

*Die Gc-Strukturen.* In den meisten Proben treten fast ausschließlich bestimmte Kombinationen weniger Komponenten auf wie Tonschiefer — Glas, Eruptivgesteinsfragmente — Quarz oder Tonschiefer — Quarz — Plagioklas. Bemerkenswert ist die Glimmerarmut der Gesteine mit viel Eruptivgesteinsfragmenten. Nach den bestimmbaren Komponenten enthalten somit die *Gc*-Strukturen sehr verschiedene Gesteinstypen. Dies drückt sich auch in einem sehr unterschiedlichen Orthoklas-Plagioklas-Anteil aus.

*Die Gd-Strukturen.* Hierzu gehören vor allem Gesteine mit ausgesprochenen Reliktstrukturen. Sie enthalten meist als einzige im Dünnschliff bestimmbare (wahrscheinliche) Primärkomponenten abgerundete und manchmal im Zustand der Auflösung befindliche Quarze. Sekundär gebildeter Serizit (sehr selten auch Kaolinit) deuten dann wie bei einigen *Md*-Strukturen ein relativ gut sortiertes und manchmal etwas flaseriges Gefüge an (vgl. S. 301). Seltener treten daneben Typen auf, die nur Aggregatsubstanz oder Tonschiefer und Glimmer als Primärkomponenten enthalten. Der submikroskopische Orthoklasanteil liegt meistens unter 25%. Plagioklas konnte nur in einer Probe nachgewiesen werden.

*Die T-Strukturen.* Zu diesen gehört der größte Teil der Gesteine mit Eruptivgesteinsfragmenten. Es sind ausschließlich Körner von saurem Chemismus mit Fluidaltexturen und Korngrößen zwischen 0,05 und 0,2 mm. Meistens sind sie stark zersetzt und manchmal nicht mehr mit Sicherheit als solche erkennbar. Im übrigen treten wiederum Quarz, Tonschiefer, Chloritschiefer, Schieferton (selten auch Quarzite), Biotitpakete und Plagioklas als die wesentlichsten groben Bestandteile auf. Der Orthoklas tritt unter diesen gegenüber dem Plagioklas stets zurück. Allgemein liegt der Anteil an Aggregatsubstanz oder an zersetzten

groben Komponenten stets über 50, oft sogar über 90%. Die röntgenographisch ermittelten Feldspatanteile sind sehr unterschiedlich. Die Eruptivkomponenten machen sich, auch wenn sie stark zersetzt sind, gewöhnlich durch Albitreflexe bemerkbar. Der Orthoklasanteil muß wiederum weitaus überwiegend in der Aggregatsubstanz enthalten sein. Es wurden keine „feinkörnigen“ *T*-Strukturen gefunden, d. h. die größten Korndurchmesser liegen stets über 100  $\mu$ , manchmal noch erheblich darüber. Eine Einregelung der nichtisometrischen Bestandteile ist nur selten angedeutet.

### III. Über den Chemismus der Oberrotliegend-Tonsteine

Nach den Abschnitten D., I. und II. kann das einzige allen Tonsteintypen gemeinsame mikroskopische Merkmal lediglich in einer größeren oder kleineren Beimengung einer im Dünnschliff unbestimmbaren Substanz mit meist schwacher Aggregatdoppelbrechung gesehen werden. Für die Frage, ob die Oberrotliegend-Tonsteine überhaupt gemeinsame Entstehungsfaktoren besitzen oder ob hier nicht verschiedene Entwicklungen zu ähnlichen Erscheinungen führten, ist daher eine allgemeine und nähere Untersuchung dieser Aggregatsubstanz von großer Bedeutung. Denn ein solcher allen Typen gemeinsamer Faktor wäre vorhanden, wenn sich nachweisen ließe, daß die Substanz ursprünglich einheitlicher Natur und Herkunft war und hierdurch oder vielleicht auch infolge einer durch ihre Natur bedingte und überall ähnlich verlaufene Diagenese den eigentlichen Tonsteincharakter der Gesteine bewirkte.

Nun wurde die Substanz bereits in den  $F_\alpha$ - und *Md*-Strukturen, in denen sie ja den weitaus größten Anteil bildet, als feinkörniges Quarz-Orthoklas-Aggregat erkannt. Es scheinen jedoch die Quarz-Feldspat-Verhältnisse beider Strukturen nicht völlig übereinzustimmen. In anderen Strukturen tritt die Aggregatsubstanz auch in offenbar andersartigem mikroskopischen Habitus auf, und eine genauere mineralogische Untersuchung ist vor allem bei kleinen Anteilen sehr schwierig. So wurde hier ein anderer Weg eingeschlagen. Am reinsten hat sich die Aggregatsubstanz offenbar in dem einheitlichsten und am meisten charakteristischen Tonsteintyp, der  $F_\alpha$ -Struktur erhalten. Der relativ hohe Orthoklas- und fehlende Albit-Anteil dieser Strukturen bedingt nun einen entsprechenden hohen  $K_2O$ - und sehr niedrigen  $Na_2O$ -Gehalt (vgl. Tabelle 7). Es wurde daher versuchsweise das  $K_2O/Na_2O$ -Verhältnis jeder Probe als kennzeichnendes Maß für ihre Tonsteineigenschaften eingesetzt und als ihr „Alkaliindex“ in der Tabelle 2 für jeden Strukturtyp berechnet. Da nun bereits durch relativ kleine Unsicherheiten in der  $Na_2O$ -Bestimmung wie auch durch geringe, von Faktoren sekundärer Bedeutung bedingte Schwankungen des  $Na_2O$ -Gehaltes im Gestein die Indizes bei den für die Tonsteine ja charakteristischen kleinen  $Na_2O$ -Anteilen übermäßig stark beeinflusst werden, wurde in der Tabelle 2 für die Indizes logarithmische Intervallstufen mit der Basis  $\sqrt{2}$  gewählt.

Bei jeder Auswertung der so erhaltenen Ergebnisse müssen jedoch folgende Fehlermöglichkeiten, die zu beliebig falschen Aussagen führen können, berücksichtigt werden:

- a) Eine ungleichmäßige, vielleicht durch irgendwie tendenziöse Aufschlußbedingungen bedingte Probenauswahl.
- b) Die Unsicherheiten bei der Strukturbestimmung.



c) Die Verfälschung des Alkaliindexes durch „tonsteinfremdes“ Material oder durch Verwitterung und Diagenese.

d) Eine mangelhafte Deckung der hier gewählten Klassifizierung mit den wirklich vorhandenen und rein genetisch bedingten Tonsteintypen.

Tabelle 2. Die Alkaliindizes der Strukturtypen

Die Ziffern bedeuten die Anzahl der Proben, deren Indizes in das gleiche links angegebene Intervall fallen.

$I$	$F_{\alpha}$	$F_{\beta}$	$Ma + Mb$	$Mc$	$Md$	$Gb$	$Gc$	$Gd$	$T$
0,25	—	—	—	—	—	—	—	—	1
0,35	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,50	—	—	—	—	—	—	2	—	4
0,71	—	—	—	1	—	—	—	—	2
1,00	—	—	—	—	1	—	1	—	6
1,41	—	—	3	5	—	2	4	—	3
2,00	—	—	2	2	1	2	—	1	3
2,82	—	—	3	2	1	1	4	6	1
4,00	1	1	4	8	2	—	1	1	3
5,65	1	1	3	5	2	1	1	3	2
8,00	7	3	2	4	2	—	2	2	4
11,3	11	6	1	5	7	—	1	2	1
16,0	24	—	—	9	9	1	1	2	3
22,6	5	1	—	2	2	—	—	—	2
32,0	8	—	—	—	6	—	—	—	—
45,2	—	—	—	—	2	—	—	1	—
64,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Der durch die beiden letzten Punkte verursachte Fehler wiegt wahrscheinlich bei weitem am schwersten. Die Einteilung der Strukturtypen berücksichtigt an Komponenten nur den Glimmer und die Aggregatsubstanz. Einen speziellen genetischen Typ kann man z.B. in den Proben mit Eruptivgesteinsfragmenten vermuten. Eine Verfälschung des Indexes durch tonsteinfremdes Material läßt sich meistens relativ gut überprüfen. Sekundäre Veränderungen aber des Alkali-gehaltes durch Verwitterung und Diagenese entziehen sich im allgemeinen der direkten Nachprüfung (es wird hierauf im Abschnitt D., VI. 1. noch einmal eingegangen werden). So dürfen also einerseits kaum streng gesetzmäßige Beziehungen zwischen Struktur und Alkaliindizes erwartet, andererseits jedoch nur sehr eindeutige Aussagen überhaupt gewertet werden. Solche aber sind vorhanden. Die höchsten Indizes treten nach der Tabelle 2 offenbar bei den  $F_{\alpha}$ - und  $Md$ -Strukturen auf, die niedrigsten bei den Strukturen mit dem geringsten Anteil an Aggregatsubstanz. Aus Vergleichsuntersuchungen an alkalireichen tonsteinfremdem Material aus dem Saar-Nahe-Gebiet (vgl. HEIM) geht hervor, daß man einen Anteil von „Tonsteinsubstanz“ im Gestein mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuten darf, wenn sein Alkaliindex größer als etwa 8 ist. Berechnet man einmal für jeden Strukturtyp die prozentualen Anteile von Proben mit Indizes  $\geq 8$  (vgl. Tabelle 3), so zeigen sie einen deutlichen Gang sowohl mit der Kornverfeinerung wie auch mit dem Anteil an Aggregatsubstanz. Um hierbei direkte chemisch-regionale Beziehungen (vgl. HEIM) auszuklammern, wurde eine Anzahl von Proben aus der Pfälzer und der Nahe-Mulde eingehender untersucht, die grobe und feine Strukturen zugleich enthielten. In der Tabelle 4 sind die Indizes der grobkörnigeren, mit „a“ bezeichneten Strukturen mit denen der



Tabelle 3. Prozentuale Probenanteile mit Alkaliindizes  $\geq 8$  und  $< 8$  an den einzelnen Strukturtypen

	Strukturtyp								
	$F'_\alpha$	$F_\beta$	$Ma + Mb$	$Mc$	$Md$	$Gb$	$Gc$	$Gd$	$T$
Index $< 8$ . . . . .	5	9	83	53	20	86	76	61	71
Index $\geq 8$ . . . . .	95	91	17	47	80	14	24	39	29
Probenanzahl . . . . .	58	11	18	43	35	7	17	18	35

feinkörnigeren „b“-Strukturen aus den gleichen Proben verglichen. Aber auch hier wird mit zwei Ausnahmen der gleiche Gang wie in der Tabelle 3 deutlich. Es muß somit der Schluß gezogen werden, daß die hohen Alkaliindizes einmal ganz allgemein an die Aggregatsubstanz der Oberrotliegend-Tonsteine und zum anderen in der Pfälzer und der Nahemulde außerdem sehr weitgehend an die feinkörnigen Strukturen gebunden

sind. In der Primsmulde dagegen treten hohe Indizes auch in Verbindung mit groben  $T$ -Strukturen auf (vgl. HEIM). Durch Spezialuntersuchungen an den grobmineralischen Komponenten lassen sich niedrige und unterschiedliche Indizes vor allem bei den  $Mc$ -Strukturen in den meisten Fällen recht gut durch ent-

Tabelle 4. Vergleich von Alkaliindizes fein- und grobkörniger Strukturen der gleichen Probe. (Nähere Erläuterungen s. Text)

Nr.	Bereich	„a“-Struktur	Index	„b“-Struktur	Index
1	4	$Gc$	5,4	$Mc$	6,2
2	5	$Md$	37,0	$F_\beta$	34,0
3	6	$Md$	2,7	$F_\alpha$	10,7
4	7	$Mc$	15,6	$Mc$	17,5
5	7	$Ma$	5,3	$Ma$	6,0
6	8	$Gb$	2,7	$F_\alpha$	8,0
7	9	$Gc$	3,6	$Mc$	4,2
8	9	$Gc$	1,9	$Mc$	5,0
9	11	$Gd$	47,0	$Mc$	21,6
10	17	$Gc$	1,1	$Mc$	1,5
11	17	$Gc$	1,5	$Mc$	1,5
12	19	$Gc$	3,2	$F_\alpha$	9,8

sprechende Beimengungen von grobkörnigem Feldspatmaterial erklären. Hierdurch wird die Vermutung erhärtet, daß nicht nur hohe Indizes durch Aggregatsubstanz verursacht werden, sondern auch umgekehrt diese allgemein Träger eines extremen Alkalichemismus ist und damit sehr wahrscheinlich einheitlicher Natur. Sehr vereinzelt treten daneben allerdings auch noch Proben auf, deren mikroskopisch-chemischer Habitus nicht mit den obigen Befunden übereinstimmt und bei denen man entweder spezielle diagenetische Veränderungen oder Konvergenzerscheinungen an einem ursprünglich völlig andersartigen Ausgangsmaterial annehmen muß.

In den bisherigen Ausführungen wurde nichts über das Verhalten des Gesamtalkaligehaltes gesagt. Dieser ist nun sicher in weitaus größerem Maße als der Index von den grobmineralischen Beimengungen und Gesteinsfragmenten abhängig. In der Tabelle 5 wurden wiederum die prozentualen Anteile von Proben mit verschiedenem Gesamtalkaligehalt an den einzelnen Strukturtypen berechnet, obwohl die so erhaltenen Werte vor allem bei geringen Probenanzahlen den wirklichen Verhältnissen nur annähernd gerecht werden können.

Es stellen jedoch auch in der Tabelle 5 die  $F_\alpha$ -Strukturen mit 71% Probenanteilen von einem Gesamtalkaligehalt zwischen 6 und 7,5% wieder den einheitlichsten Strukturtyp dar. Gleichzeitig besitzen sie (abgesehen von den 4  $Ma$ -Strukturen) den weitaus höchsten durchschnittlichen Alkaligehalt. Der

entsprechende Durchschnittswert von den  $F_\beta$ -Strukturen liegt dagegen ausgesprochen niedrig. Die hohen Alkalianteile der 3 *Ma*-Strukturen werden wahrscheinlich durch zersetzte Eruptivgesteinsfragmente verursacht. Derartige Bestandteile sowie Plagioklas oder Glassubstanz sind auch in vielen *Mc*, *G*- und *T*-Strukturen die eigentlichen Träger ihres Alkalichemismus.

Nun zeigt die Tabelle 5 bei den feinkörnigen Strukturen (unter Ausschluß der *Ma*-Strukturen) einen ähnlichen, nur nicht so ausgeprägten Gang der Probenanteile wie die Tabelle 3. Dieser Gang zeigt eine den wirklichen Verhältnissen entsprechende, allerdings nur sehr lose Verknüpfung von Gesamtalkaligehalt mit den Indizes auf. Noch deutlicher würde diese Verknüpfung hervortreten, wenn man in der Tabelle 5 alle Proben mit Eruptivgesteinsbestandteilen nicht mit berücksichtigte. Bei den *G*-Strukturen besitzt dieser Gang einen umgekehrten

Tabelle 5. *Prozentuale Anteile von Proben mit verschiedenem Gesamtalkaligehalt an den Strukturtypen*

% ( $K_2O + Na_2O$ )	$F_\alpha$	$F_\beta$	<i>Ma</i>	<i>Mb</i>	<i>Mc</i>	<i>Md</i>	<i>Gb</i>	<i>Gc</i>	<i>Gd</i>	<i>T</i>
< 4	7	46	25	36	14	6	—	18	39	14
4—6	10	36	—	43	35	37	57	29	39	34
6—7,5	71	18	25	21	39	40	43	35	11	46
> 7,5	12	—	50	—	12	17	—	18	11	6
Anzahl der Proben	58	11	4	14	43	35	7	17	18	35

Richtungssinn. Er wird hier sehr wahrscheinlich dadurch verursacht, daß der bei den *G*-Strukturen als „Aggregatsubstanz“ bestimmte Anteil im wesentlichen aus zersetztem Feldspatmaterial besteht, dessen Zersetzung verbunden war mit einem Alkalientzug (vgl. auch S. 301).

Es muß jetzt noch kurz auf den Alkalichemismus einiger spezieller Komponenten eingegangen werden.

In den Proben, in denen Plagioklas in größerer Menge (nicht an Eruptivgesteinsfragmente gebunden) auftritt, wurde er optisch und röntgenographisch stets als mehr oder weniger reiner Albit bestimmt. Dem entsprechen die relativ niedrigen  $CaO$ -Anteile der Tonsteine (vgl. Tabelle 6). Ein Vergleich von röntgenographisch und optisch bestimmten Feldspatanteilen mit dem Alkalichemismus macht es wahrscheinlich, daß die Orthoklase im allgemeinen als reine Kalifeldspäte auftreten, die Albite dagegen noch einen gewissen Anteil an  $K_2O$  enthalten.

Sehr wichtig für die Deutung der Tonsteine sind die von ihnen teilweise enthaltenen Eruptivgesteinsfragmente.

Insgesamt wurden 21 Proben mit Eruptivgesteinsfragmenten oder ihren Zersetzungsprodukten gefunden, hiervon besitzen 10 Proben einen Alkalichemismus mit Indizes  $> 8$ . Aber nur bei 6 von ihnen darf man mit Gewißheit annehmen, daß dieser auch dem Alkalichemismus ihrer Eruptivgesteinsfragmente entspricht. Insgesamt scheinen sich unter den Fragmenten solche mit niedrigen und solche mit hohen Indizes ohne Übergangstypen gegenüberzustellen, aber selbst die  $Na_2O$ -armen Fragmente nicht ganz dem extremen Alkalichemismus der typischen  $F_\alpha$ -Strukturen entsprechen.

Das in der Prims- und Nahe-Mulde manchmal sehr reichlich auftretende Schiefermaterial bewirkt stets eine Verringerung des Alkaligehaltes. Von einem

Schieferbröckchen aus einem Tonstein bei Eisen wurde sein  $K_2O$ -Gehalt zu 1,3 und sein  $Na_2O$ -Gehalt zu 0,3% ermittelt.

Es bleibt noch eine Betrachtung des Gesamtchemismus der Oberrotliegend-Tonsteine übrig. Die Tabelle 6 enthält die chemische Zusammensetzung von 13 Proben verschiedener Strukturtypen. Das  $Al_2O_3/SiO_2$ -Verhältnis des „Tonsteinmaterials“ der  $F_\alpha$ - und  $Md$ -Strukturen entspricht etwa dem eines Quarzporphyres oder Rhyolithes. Das gleiche gilt für die beiden  $T$ -Strukturen, deren sedimentäre Bestandteile keine wesentliche Veränderung dieses Verhältnisses bewirkt haben können. Der Gesamtalkaligehalt liegt dagegen durchweg (mit Ausnahme weniger nicht in der Tabelle 6 enthaltener Proben) um 1–2% niedriger

Tabelle 6. Chemische Analysen von Oberrotliegend-Tonsteinen

	Probe												
	2a	8c	6r	19c	3e	16a	15c	17o	1e	18g	6d	19a	28i
	Struktur												
	$F_{\alpha 2}$	$F_{\alpha 2}$	$F_{\alpha 1}$	$F_{\alpha 2}$	$F_\beta$	$F_\beta$	$Mc$	$Mc$	$Md$	$Gc$	$Gd$	$T$	$T$
$SiO_2$	76,6	75,4	73,3	74,2	72,9	73,9	74,6	74,9	76,3	75,5	76,9	75,3	74,5
$Al_2O_3$	12,7	11,6	13,9	13,3	15,3	14,9	14,3	14,8	12,3	13,0	13,5	12,5	12,4
$Fe_2O_3$	1,6	3,8	2,4	2,8	1,5	1,7	2,2	1,6	1,6	1,5	2,0	2,3	1,2
$FeO$	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	—	0,1	0,2	—	0,1
$TiO_2$	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	—	0,2	0,1
$CaO$	0,9	0,5	0,9	1,0	0,8	1,4	0,8	0,8	0,9	1,3	1,2	0,9	0,9
$MgO$	—	Sp.	0,2	—	—	0,1	—	0,1	0,1	—	0,3	—	0,2
$K_2O$	6,5	6,4	6,6	5,9	5,1	3,5	2,8	4,2	7,0	1,8	2,8	6,4	5,8
$Na_2O$	0,3	0,2	0,4	0,6	0,5	0,5	1,9	2,3	0,2	3,4	0,3	0,6	0,6
$H_2O^+$	1,2	2,0	2,2	2,1	3,6	3,8	3,1	1,2	1,7	3,5	2,8	2,0	4,3
	100,1	100,2	100,2	100,2	100,2	100,3	99,9	100,1	100,2	100,3	100,0	100,2	100,1

als bei einem frischen vulkanischen Material des obigen Typus. Verrechnet man die chemischen Anteile auf die optisch und röntgenographisch ermittelten mineralischen Anteile, so bleibt auch gerade bei den  $F$ -Strukturen oft ein  $Al_2O_3$ -Überschuß, der nach Kontrolluntersuchungen nicht durch einen durchweg zu niedrig angesetzten Glimmer- oder Kaolinitgehalt verursacht worden sein kann. Er könnte jedoch auf einen kleinen Anteil von röntgenographisch und optisch nur schwer erfaßbaren Tonmineralen oder Alkalilösung und schlecht bzw. nicht kristallisierte Substanz deuten. Für beides wurden bei den Röntgenuntersuchungen Anhaltspunkte gefunden.

Glas tritt vor allem in den  $Na_2O$ -reicheren Gesteinen auf (vgl. Tabelle 7). Die Probe 18 g enthält fast ausschließlich Tonschieferbröckchen, Glas und Entglasungsprodukte. Die Alkalien (und vielleicht auch das  $CaO$ ) müssen somit hauptsächlich in den letzten beiden Komponenten enthalten sein. Ein Vergleich der mineralischen Anteile in dieser Probe mit ihren chemischen (vgl. Tabelle 6 und 7) zeigt, daß das  $K_2O$  im wesentlichen bereits in kristalliner Form vorliegen muß, das  $Na_2O$  dagegen mindestens überwiegend in amorpher. Die Probe bestätigt damit den Befund, daß die Glaserhaltung oder Glasbildung im Saar-Nahe-Gebiet weitgehend an einen  $Na_2O$ -reichen Chemismus gebunden ist. Die Messung der Brechungsindizes von Glaskörnern der Probe 18g im Pulverpräparat ergab verschiedene Werte etwa zwischen 1,500 und 1,520. Nach TRÖGER (1952) entsprächen sie am besten einem Dacitglas.

#### IV. Zur Genese der Oberrotliegend-Tonsteine

**1. Über sekundäre chemisch-mineralische Materialveränderungen.** Nach den vorhergehenden beiden Abschnitten ist jetzt für die Genese der Oberrotliegend-Tonsteine von entscheidender Bedeutung die Frage, wie weit man von ihrem speziellen Chemismus auf entsprechende gemeinsame Muttergesteine schließen darf oder ob dieser vielleicht überhaupt erst durch sekundäre Prozesse verursacht wurde. Nun besteht bei den  $\text{Na}_2\text{O}$ -reichen Tonsteinen kein Grund, wesentliche sekundäre Veränderungen ihres Chemismus anzunehmen, da dieser fast ausschließlich von grobmineralischen und offenbar detritischen Komponenten verursacht wird. Diese Tonsteine werden also sehr wahrscheinlich einem speziellen, im allgemeinen etwa porphyrischen Muttergestein entsprechen. So bleibt die Deutung der Aggregatsubstanz mit dem extremen Alkalichemismus als das eigentliche Tonsteinproblem übrig.

Nun legt die außerordentliche Feinkörnigkeit (vgl. S. 292) der Einzelminerale in dieser Substanz die Annahme sehr nahe, daß es sich dabei um Umkristallisations- oder Rekristallisationsprodukte handelt. Hierfür spricht ebenfalls die völlige oder teilweise Verwischung des der Aggregatsubstanz eigenen Primärgefüges. Es müssen also postsedimentäre chemisch-mineralische Umsetzungen stattgefunden haben, die sehr wahrscheinlich (nach der auffallenden Frische der Glimmer) durch die Natur des dieser Substanz entsprechenden Primärmateriales bedingt wurden. Es entsteht jetzt die Frage nach der Ursache des extremen Alkalichemismus. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten. Er kann wiederum durch ein bestimmtes Ausgangsgestein mit außergewöhnlich hohem Index bedingt oder aber von einem spezifischen sekundären Prozeß an gleichen oder verschiedenen Gesteinen verursacht worden sein. Nun sind derartige Prozesse während der Verwitterung und Diagenese im wesentlichen nur als ungleichwertige Alkalilösung und daher mit einem Gesamtalkalientzug verknüpft denkbar. Sie wurden bei den Tonsteinen auch nur in diesem Sinne beobachtet. Nach dem Abschnitt D., IV. besitzen aber gerade die  $F_x$ -Strukturen den weitaus höchsten durchschnittlichen Gesamtalkaligehalt. So bleibt nur die Möglichkeit einer metasomatischen  $\text{K}_2\text{O}$ -Anreicherung und damit vielleicht verbundenen Gesteinszersetzung durch hydrothermale oder postvulkanische Lösungen. SIGVALDASON (1959) berichtet von einem derartigen Prozeß durch eine heiße Alkaliquelle. Es könnte vielleicht die spezifische Feinkörnigkeit des  $\text{K}_2\text{O}$ -reichen Tonsteinmaterials ebenfalls auf solche Weise erklärt werden. Ein Zusammenhang der  $\text{K}_2\text{O}$ -reichen Eruptivgesteinskomponenten mit dem zersetzten Ursprungsgestein müßte allerdings ausgeschlossen werden, da diese Komponenten in zersetztem Zustand einmal einen andersartigen petrographischen Habitus und zum anderen gerade dann im allgemeinen einen besonders niedrigen Gesamtalkaligehalt aufweisen. Ein Argument gegen die Deutung der Aggregatsubstanz als Zersetzungsprodukt ist jedoch auch die Frische der Biotite, da diese nach allen Beobachtungen sehr wahrscheinlich dem Primärmaterial angehörten. Wenn man den Alkalichemismus dieser Tonsteine dagegen auf ein allen gemeinsames Muttergestein von extrem hohem Index zurückführt, so muß man, um der besonderen Natur der Aggregatsubstanz gerecht zu werden, hierfür eine Tuffnatur annehmen und die Quarz-Orthoklas-Aggregate als Entglasungsprodukte deuten. Setzt man die Bildungsmöglichkeit derartig feinkörniger und  $\text{K}_2\text{O}$ -reicher Tuffe einmal voraus, so entspricht diese

Vorstellung den mineralisch-chemischen Zusammenhängen besser als die erste Deutung.

Für eine sekundäre Lösung von Alkalien gibt es bei den Tonsteinen mehrere Beispiele. In einem großen Teil der *Gd*- und einigen *Md*-Strukturen deuten Neubildungen von Serizit (gelegentlich auch Kaolinit) Kornumrisse und manchmal auch Spaltrisse von Feldspatmaterial an. Seltener durchsetzt der Serizit gleichmäßig das gesamte Korn. Wahrscheinlich durch postsedimentäre Setzungen wurden manchmal die Umrisse einseitig verdrückt und es kam zu einer flaserigen



Abb. 6. Frühdiagenetische Quarzausfällung (hell) in gefälteltem Tonsteinmaterial (Probe 8c).  
Dünnschliff,  $\times$  Nikols

Textur. Die Alkalianteile dieser Proben entsprechen jedoch in keiner Weise ihrem primären Feldspatgehalt. Es müssen daher Lösungen stattgefunden haben. Auch der geringe Alkaligehalt der  $F_{\beta}$ -Strukturen kann vielleicht teilweise auf Alkalilösungen zurückgeführt werden.

Eine größere Rolle als derartige Lösungen spielt jedoch die Verdünnung der  $K_2O$ -reichen Aggregatsubstanz durch alkaliarmes, sedimentäres Quarz-Glimmermaterial. Solche Verdünnungen darf man sicher bei den  $F_{\beta}$ -Strukturen annehmen. Vor allem aber muß ein sehr großer Teil der *Mb*- und *Mc*-Strukturen auf diese Weise erklärt werden.

Vereinzelte treten daneben auch stärkere Verdünnungen durch eine frühdiagenetische Quarzzufuhr auf. Während kein Grund vorliegt, eine allgemeine „Einkieselung“ der Tonsteine in größerem Ausmaße anzunehmen, können sie lokal bis etwa 25% sekundärer Kieselsäure enthalten. Man beobachtet dann ellipsenförmig konkretionäre bis lagige  $SiO_2$ -Ausfällungen parallel zu den Schichtflächen (vgl. Abb. 6). Dabei erfolgt manchmal offenbar ein Auseinanderdrücken



des Gesteines, öfter aber werden für solche Ausfällungen die bei einer Fältelung entstehenden Räume verringerter Materialdichte benützt. Allgemeiner verbreitet sind kieselige Verheilungen von Hohlräumen, die zwischen den Blättern von Biotitpaketen entstanden.

In einigen  $\text{Na}_2\text{O}$ -reichen gröberen Strukturen wurde nach den Abschnitten D., I. und D., IV. Glas gefunden. Dieses zeigt manchmal sehr charakteristische Entglasungserscheinungen. Insgesamt kann man ihnen folgendes entnehmen:

a) Das Glasmaterial zeigt die Neigung, bereits vor Beginn der Rekristallisation seine ursprüngliche Struktur zu verwischen.



Abb. 7. Glasreiche Probe (18 g) mit Entglasungserscheinungen. Schwarz: Glas; weiß: Tonschieferbröckchen; hell punktiert: beginnende Entglasung. Dünnschliff,  $\times$  Nikols

b) Die Rekristallisation ist nicht an das Einzelkorn gebunden, sondern erfaßt größere Partien des Gesteines mehr oder minder intensiv. Sie neigt einmal dazu, derartige Teile in parallelen Schnüren zu durchziehen und zum anderen, konkave Umriss der Glassubstanz zu erzeugen (vgl. Abb. 7). Diese können insbesondere die bekannten Knochenformen zeigen, entsprechen jedoch keiner Primärstruktur.

Postsedimentär müssen auch die Kaoliniteinschlüsse (vgl. S. 284) entstanden sein. Sehr wahrscheinlich handelt es sich hierbei um völlig kaolinisiertes Feldspatmaterial, welches als grobe Einstreuung mit dem feinkörnigen Material zusammen zur Sedimentation gelangte.

In manchen *F*- und vielen *M*-Strukturen tritt relativ viel Eisen auf. Bei 24 Proben wurde röntgenographisch Hämatit nachgewiesen. Im allgemeinen zeigt die strenge Abhängigkeit der Fe-Oxyde bzw. Hydroxyde von der Textur und den Sedimentationszyklen, daß das Eisen synsedimentär in das Gestein kam.

Postsedimentär müssen teilweise die Zersetzungsprodukte der gröberen Biotite entstanden sein. Im Verlaufe dieser Zersetzung verliert der Biotit langsam seinen Pleochroismus, sowie seine hohe Doppelbrechung und Lichtbrechung. Die dunkle



Eigenfärbung geht in für manche Chlorite charakteristische schmutziggrüne Farbtönungen über. Stets verwischen sich gleichzeitig seine Konturen, und die Zersetzungsprodukte scheinen in das Gestein hineinzuwandern [vgl. hierzu auch RIMSAITE (1957)].

**2. Sedimentation und Transport.** Nach den primär ungestörten Feinschichtungen, den Aufwirbelungszonen und dem Vorkommen von meistens nicht autochthonen Pflanzenresten muß für das Material der *F*- sowie der meisten *M*-Strukturen die subaquatische Sedimentation als gesichert gelten. Eine subaerische Sedimentation kann mit verschiedenem Wahrscheinlichkeitsgrad bei vielen *T*-Strukturen je nach der Ausprägung oder dem gemeinsamen Auftreten folgender Merkmale vermutet werden:

- a) Schlechte Korneinregelung und Sortierung<sup>1</sup>.
- b) Poröse Strukturen, welche weder durch Entgasungen noch durch diagenetische Materialauslaugungen verursacht worden sein können.
- c) Schlechte oder fehlende Schichtungen.

Hiernach muß die Möglichkeit einer subaerischen Sedimentation mindestens bei einigen Bröckeltuffen von Hochstein und den *T*-Strukturen der Bereiche 25 und 28 in Betracht gezogen werden.

Über die Art und Länge des Transportes können sowohl die Gefügeeigenschaften wie auch manchmal die Materialerhaltung und Komponentenzusammensetzung etwas aussagen. Man kann hiernach 3 Gruppen von Tonsteinen unterscheiden:

1. Die *T*-Strukturen. Der Erhaltungszustand der groben Komponenten ist mit Ausnahme der Biotite meist schlecht, eine Einregelung kaum je angedeutet.

2. Tonsteine mit sehr guter Materialsortierung und Einregelung. Es gehören hierzu die *F<sub>β</sub>*- und vor allem der weitaus größte Teil der *M*- und *G*-Strukturen. Sie führen sehr häufig plagioklasreiches oder alkaliarmes „Fremdmaterial“. Der Erhaltungszustand der Glimmer und groben Feldspatkomponenten ist meistens schlecht.

3. Tonsteine mit ausgeprägten gradierten Bettungen und Fältelungen. Sie sind an die *F<sub>α</sub>*- und einen kleinen Teil der *M*-Strukturen gebunden. Der Anteil an Fremdmaterial ist gering oder fehlt vollständig. Bei den *F<sub>α</sub>*-Strukturen ist der Erhaltungszustand der Glimmer gewöhnlich sehr gut.

Zur Gruppe 1: Der geringe Aufbereitungsgrad dieser Strukturen steht in auffallendem Gegensatz zu dem fast aller übrigen Proben und ist in den meisten Fällen selbst mit einem kurzen Transportweg unter gewöhnlichen Bedingungen kaum in Einklang zu bringen. Eine Entstehung aber in situ muß nach den Lagerungsverhältnissen ausgeschlossen werden. Eine hier naheliegende Erklärung kann die Deutung dieser Gesteinsgruppe als Tuffe geben. Es wird dann der Transport jedes Kornes auf einen einmaligen und von seiner Größe abhängigen Impuls zurückgeführt, wie er durch plötzliche Entgasungen beim aktiven Vulkanismus auftritt. Der Transport darf dann jedoch nur solange angedauert haben, wie die Horizontalkomponente des Impulses noch wirksam war, da es darüber hinaus sonst wiederum zu einer Aufbereitung des Materials gekommen wäre.

Für eine derartige Deutung sprechen auch die verkerbten Schichtflächen, die häufig gerade im Zusammenhang mit *T*-Strukturen auftreten (vgl. S. 287). Diese

<sup>1</sup> Vgl. hierzu auch CORRENS (1933).

Kerben können wohl nur als Eindrücke von grobem Material aufgefaßt werden, welches während einer Sedimentationsunterbrechung des feinkörnigeren Materials zur Ablagerung kam, ohne daß es dabei jedoch in den meisten Fällen zur Ausbildung zusammenhängender Decken kam. Derartige Vorgänge lassen sich sicherlich am besten durch zwischen Ascheneruptionen sporadisch auftretende Lapilliauswürfe erklären. Weil weiterhin ein subaquatischer Vulkanismus bei den Vorkommen der *T*-Strukturen kaum in Betracht gezogen werden darf, müßte der Transport auf dem Luftwege (allerdings nicht als „äolischer“ Transport) erfolgt sein. So wird hier auch eine subaerische Sedimentation nahegelegt. Nicht ausgeschlossen werden kann jedoch die Möglichkeit einer längere Zeit andauernden teilweise subaquatischen Sedimentation in Seichtwässern.

Zur Gruppe 2: Sortierung, Einregelung und Vermischung von Material unterschiedlicher Herkunft deuten auf Aufbereitung und Transport. In der Pfälzer Mulde sprechen alle Beobachtungen für einen aquatisch-fluviatilen Transport. Hiermit in Einklang steht der relativ schlechte Erhaltungszustand der Glimmer sowie die Glimmeranreicherungen im feinkörnigeren Material. In der Nahemulde dagegen besitzen die Tonsteine dieser Gruppe im allgemeinen einen relativ einheitlichen, stark an das jeweilige Vorkommen gebundenen petrographischen Charakter und einen meist hohen Anteil von vulkanischem Material. Auch bei dem in ihnen enthaltenen sedimentären Fremdmaterial kann eine sekundär-vulkanische Abkunft nicht ausgeschlossen werden. Gelegentlich findet man in ihnen bogige Schräg- und Kreuzschichtungen mit allerdings im allgemeinen nur sehr geringen Winkelabweichungen. Abweichungen über  $20^\circ$  von den Schichtflächen wurden bisher nur in der Probe 17i gefunden. Im Verband mit überwiegend vulkanischem liegt manchmal auch rein schiefer-tonartiges Material von offenbar aquatischem Transport. Allgemein kann in der Nahe-Mulde die Frage, ob äolischer oder aquatischer Transport für die Tonsteine dieser Gruppe nicht entschieden werden.

Eine gewisse Sonderstellung nehmen die  $F_\beta$ -Strukturen ein. Sie zeigen alle Anzeichen von wahrscheinlich schwachen, doch zeitlich wechselnden Strömungsverhältnissen, wobei teilweise bereits sedimentiertes Material zu einer erneuten Aufbereitung gelangte.

Zur Gruppe 3: Die hierher gehörigen Tonsteine kommen fast ausschließlich im weiteren Bereiche der Donnersberg-Mulde vor. Die Feinkörnigkeit ihres Materials wie auch die primär ungestört ausgebildeten Sedimentationszyklen bedingen, daß es in äußerst strömungsarmen Gewässern zur Sedimentation gelangt sein muß. Nach der Paläogeographie des Oberrotliegenden und der begrenzten regionalen Verbreitung dieser Sedimente wird man hierbei an limnische Becken denken müssen. Sie müssen so tief gewesen sein, daß Wasserbewegungen an der Oberfläche den Sedimentationsvorgang nicht mehr stören konnten. Es wurden in diesem Raume auch bisher weder an Tonsteinen noch an Begleitsedimenten Schichtflächenerscheinungen gefunden, die auf kurzzeitige Trockenlegungen gedeutet hätten.

Für die Entstehung von gradierten Bettungen sind nun prinzipiell zwei Ursachen möglich:

a) Die Sedimentation von ungleichkörnigem Material in einem Medium mit zeitlich veränderlichen Strömungsgeschwindigkeiten. Hierbei können nur dann

„vollständige“ Sedimentationszyklen entstehen, wenn der Abschluß des Zyklus einem völligen Erlöschen der Strömung entspricht und es vor dem Einsetzen der nächsten Strömung zu einer entsprechenden Materialverfestigung kam. Im allgemeinen jedoch werden durch veränderliche Strömungsgeschwindigkeiten verursachte Zyklen „unvollständig“ sein (d.h. ein hangender oder liegender Teil wird fehlen) und es wird bei erneutem Einsetzen stärkerer Strömungen zu vollständigen oder teilweisen Wiederaufbereitungen des letzten Zyklus kommen. Derartige Erscheinungen kann man an manchen  $F_\beta$ - und  $M$ -Strukturen beobachten. Die Gradierungen können nun, falls die Turbulenz der Strömung für jede Geschwindigkeit nur die Sedimentation eines eng begrenzten Korngrößenbereiches zuläßt, eine gleichmäßig gute Sortierung durch den ganzen Zyklus aufweisen. Bei einer annähernd laminaren Strömung dagegen müßte man eine von der Basis bis zum Abschluß des Zyklus allgemein wachsende Sortierung erwarten, da dann mit dem groben Korn ja auch stets feinere Korngrößen mit zur Sedimentation gelangen müssen. Auch diese Art der Gradierung kann an einzelnen  $M$ - und  $F$ -Strukturen beobachtet werden.

b) Die vertikale Einstreuung von ungleichkörnigem Material in ein ruhendes oder schwach strömendes Medium. Jeder Horizontaltransport während der Sedimentation muß jedoch mindestens lokal eine Unvollständigkeit der Zyklen zur Folge haben. Betrachtet man zunächst nur einmal das zu einem Anfangszeitpunkt  $t_0$  eingestreute Material, so wird die fortschreitende Differenzierung dieses Materials während seiner Sedimentation und dann von einem bestimmten Zeitpunkt an eine gradierte Ablagerung erfolgen. Mit fortschreitender Zeit werden die zur Ablagerung gelangenden Korngrößen immer geringer. Da aber die Einstreuung nach  $t_0$  noch andauert, so müssen gleichzeitig auch stets alle größeren Korngrößen mit abgelagert werden und zwar bis zu einem Zeitpunkt, der einem bestimmten, gleichzeitig zur Ablagerung gelangenden Äquivalentradius  $r_i^0$  des zur Zeit  $t_0$  eingestreuten Materials entspricht. Dieser Äquivalentradius  $r_i^0$  ist abhängig vom Endzeitpunkt  $t_e$  der Einstreuung. Hierbei ist der (nichts wesentlich Neues ergebende) Fall ausgeschlossen, daß die Einstreudauer länger als die Fallzeit der kleinsten Teilchen des Primärmaterials ist und daß die primäre Korngrößenverteilung des eingestreuten Materiales sich während der Einstreuung verändert. Dann muß die Fallzeit  $\Delta t(r_i^0)$  aller Körner mit dem Äquivalentradius  $r_i^0$  der Gleichung

$$\Delta t(r_i^0) = \Delta t(r_a) + t_e - t_0$$

genügen, wobei  $\Delta t(r_a)$  die Fallzeit der Körner mit den größten in diesem Material auftretenden Äquivalentradien bedeuten soll. Von der Basis des Zyklus bis zu der dem Äquivalentradius  $r_i^0$  entsprechenden Zone hat man also eine stets geringer werdende Kornsortierung. Von dieser Zone an bis zum Abschluß des Zyklus darf man allgemein eine (jedoch je nach dem angewandten Fallgesetz verschiedene) stetige Verbesserung der Sortierung erwarten. Für ein beliebiges im Hangenden der Zone auftretendes und noch zu dem in  $t_0$  eingetreuten Material gehörendes Korn mit dem Äquivalentradius  $r_u^0$  findet man den größten noch mit ihm gemeinsam auftretenden Äquivalentradius  $r_x$ , wenn man die Fallzeit von  $r_u^0$  für  $\Delta t(r_i^0)$  und diejenige von dem zu ermittelnden Radius  $r_x$  für  $\Delta t(r_a)$  in die obige Gleichung einsetzt.

Das Verhältnis  $r_i^0/r_a$  ist also in einem derartigem Zyklus stets ein Ausdruck für die schlechteste in ihm auftretende Sortierung, welche wiederum nur einer

begrenzten Zone entspricht. Es ist neben anderen Faktoren vor allem von der Einstreudauer und der Fallhöhe abhängig.

Nun lassen die primären Gradierungen der  $F_x$ -Strukturen in keinem Falle eine derart unterschiedliche und vom Liegenden zum Hangenden wachsende Kornsortierung erkennen, wie man sie im Falle a bei einer Sedimentation in einer wirbellosen Strömung erwarten müßte. Nimmt man einen aquatischen Strömungstransport an, dann steht aber auch die Frische der Glimmer (vgl. S. 290), ihre relative Glimmerarmut und die Einheitlichkeit des Materials ebenso wie ihr relativ hoher Gesamtalkaligehalt in einem gewissen Widerspruch zu ihrer Feinkörnigkeit. Es hat hiernach also ein Material von Korngrößen, wie sie gewöhnlich

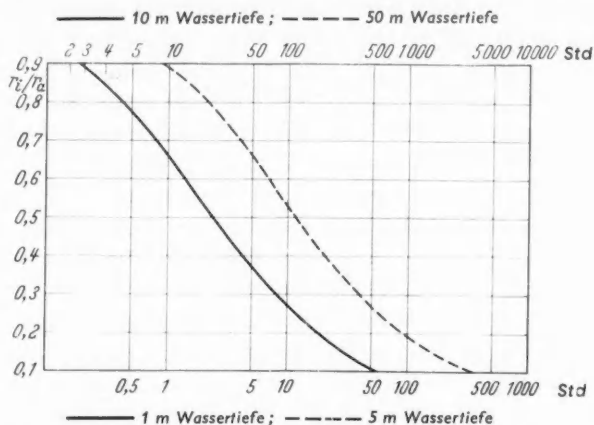


Abb. 8. Die Abhängigkeit der  $r_i^0/r_a^0$ -Werte von der Einstreudauer bei verschiedenen Wassertiefen. Nähere Erläuterungen s. Text

nur als Endprodukte einer langdauernden chemisch-mechanischen Aufbereitung auftreten, seinen ursprünglichen Zustand wahrscheinlich (abgesehen von materialbedingten Umsetzungen) weitgehend bewahrt; mit Sicherheit aber besser bewahrt als das gröbere Tonsteinmaterial der  $M$ -Strukturen. Der Widerspruch löst sich, wenn man für das feinkörnige  $F_x$ -Material einen äolischen Transport annimmt. Dann aber wird die Gradierung sehr wahrscheinlich nach dem Fall b und im wesentlichen während der subaquatischen Sedimentation erfolgt sein. Es liegt kein Grund vor, einen zusätzlichen Wassertransport anzunehmen, da die untersuchten Zyklen wahrscheinlich primär alle zur vollständigen Ausbildung gelangten. Setzt man die pyroklastische Natur des Materials voraus, so darf selbstverständlich nicht jedem Zyklus ein Aschenauswurf zugeordnet werden, da z. B. bei einer terrestrischen Aschenbedeckung jeder Sturm oder in unmittelbarer Nachbarschaft der Becken jeder Windstoß einen derartigen Zyklus erzeugen könnte. Um zu einer Vorstellung jener bei der Entstehung der  $F_x$ -Strukturen möglichen Verhältnisse zu gelangen, wurden in der Abb. 8 die  $r_i^0/r_a^0$ -Werte für Körner mit Äquivalentradien von  $1-10\mu$  in Abhängigkeit von der Einstreudauer für verschiedene Wassertiefen berechnet. Als Fallgesetz  $\Delta t(r)$  wurde dabei die Stokesche Formel verwandt, als durchschnittliche Materialdichte 2,65 und als Wassertemperatur  $20^\circ\text{C}$  eingesetzt. Nun lassen sich gerade bei den  $F$ -Strukturen die  $r_i^0/r_a^0$ -Verhältnisse kaum mit einiger Sicherheit genauer bestimmen. Im allgemeinen werden sie jedoch sehr wahrscheinlich mindestens über etwa 0,7 liegen.

Die primären Gradierungen wurden nun sehr häufig gestört durch subaquatische Rutschungen und Wirbelströmungen. Derartige Rutschungen sind gerade in vulkanischem Material sowohl als subaquatische wie auch subaerische Gleitfaltungen durch LIPPERT (1937) und KREJCI-GRAF (1956) bekannt geworden. Die diesbezüglichen Erscheinungen in den  $F_x$ -Strukturen entsprechen im Sinne von LIPPERT sowohl Knäuelgleitungen wie auch Gefleßen. Die Strömungen wurden sehr wahrscheinlich lediglich durch derartige Rutschungen verursacht, da sie auf der einen Seite über 2 mm große Sedimentfragmente transportierten, auf der anderen Seite jedoch keinerlei Fremdmaterial zuführten und nach einer gewissen Zeit zum völligen Erliegen gekommen sein müssen.

**3. Natur des Materials.** Es legten somit zwei voneinander unabhängige Betrachtungsweisen die Auffassung der Tonsteine als Tuffe und Tuffite nahe. Für die tuffartigen (und zum Teil auch die grobkörnigen) Tonsteine muß sie nach ihrer Struktur, der Komponentenzusammensetzung und gelegentlichen Glasfunden als gesichert gelten. Für die feinkörnigen Tonsteine käme als einzige Alternative eine Deutung des Materials als Produkte einer speziellen Gesteinszersetzung in Betracht. Aber auch eine solche ist mit einigen Beobachtungen nur sehr schwer in Einklang zu bringen. Es scheint dann dieser Tuff allerdings eine gewisse Sonderstellung unter den bisher bekannt gewordenen pyroklastischen Sedimenten einzunehmen. Denn nach den bisherigen Ausführungen sind wahrscheinlich sowohl die Feinkörnigkeit wie auch der extreme Alkalichemismus ihm bereits primär eigentümliche Eigenschaften. Ein ähnlicher Alkalichemismus tritt aber auch bei den Tuffen der Primsmulde auf (vgl. HEIM). WEISS (1954) berichtet von einem vorwiegend aus authigenen Orthoklas bestehenden Schiefer, den er von einem bentonisierten Tuff ableitet. Für eine den Pfälzer Tuffen vergleichbare Feinkörnigkeit konnten jedoch weder bei eigenen Untersuchungen an fremdem Tuffmaterial noch in der Literatur Beispiele gefunden werden. Eventuell ist es in der Donnersberg-Mulde nur zur Ausbildung kurzlebiger Vulkanembryonen gekommen. In den  $K_2O$ -reichen Tuffen könnte man dann vielleicht Differentiationsprodukte des im Saar-Nahe-Gebiet auftretenden Porphyrvulkanismus vermuten (vgl. hierzu BARTH 1939, S. 102). Es wäre damit die allerdings nur leichte regionale Bindung der  $K_2O$ -reichen Tonsteinvorkommen an die Porphyrmassive erklärt.

#### *V. Mineralanteile und Alkaligehalt von Oberrotliegend-Tonsteinen*

Erläuterungen zur Tabelle 7:

Die Spalte 1 enthält die Proben unterteilt nach regionalen Bereichen (vgl. HEIM) und innerhalb der Bereiche nach ihrer stratigraphischen Stellung und in der Reihenfolge ihrer Fundorte von nordöstlicher in südwestlicher Richtung angeordnet. Die Spalte 2 zeigt die stratigraphische Stellung der jeweiligen Probe im Sinne des Abschnittes D., II., die Spalte 3 den Strukturtyp im Sinne des Abschnittes D., I. von HEIM an.

Die Spalten 4—8 sollen vor allem die relativen Verhältnisse der wichtigsten Mineralanteile veranschaulichen. Besonderer Wert wurde dabei auf die Kalifeldspatbestimmungen gelegt. Nach der Übereinstimmung von optischen, röntgenographischen und chemischen Bestimmungen wird bei einem Orthoklasgehalt von 30—50% der maximale Fehler im allgemeinen etwa 10% der in Tabelle 12



Tabelle 7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Struktur	Qu.	Or.	Pl.	Gl.	Kaolinit		K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
1										
a	<i>ro<sub>γ</sub></i>	$F_{x1}(-Md)$	50—60	35—40	15	—	2		6,5	0,3
b	<i>ro<sub>γ</sub></i>	<i>Mc</i>	50—60	20		5	—		3,1	1,3
c	<i>ro<sub>γ</sub></i>	$F_{x1}$	50—60	40		1	—		7,2	0,4
d	<i>ro<sub>γ</sub></i>	$F_{x1}$	50—60	35—40		2	1		6,0	0,3
e	<i>ro<sub>γ</sub></i>	$Md(-F_{x2})$	50—60	35—40		3—5	—		7,0	0,2
2										
a	<i>ro<sub>α</sub></i>	$F_{x1}$	50—60	35—40		5	2		6,5	0,3
b	<i>ro<sub>α</sub></i>	$F_{x2}$	50—60	35—40		5	—		6,0	0,3
c	<i>ro<sub>α</sub></i>	$F_{x1}$	50—60	35—40		3	1		6,8	0,2
d	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Ma</i>	50—60	45		—	—		6,8	0,7
e	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Md</i>	50—60	40		5	—		6,8	0,2
f	<i>ro<sub>β</sub></i>	<i>Mc</i>	50—60	35		5	—	H	6,4	0,3
g	<i>ro<sub>β</sub></i>	<i>Md</i>	50—60	30		5—10	—		5,4	0,4
3										
a	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Gd</i>	60	20		5—10	—	Cl	3,7	0,5
b	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Md</i>	70	25		1—2	—		4,8	0,6
c	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Md</i>	50—60	35—40		2—3	—		6,8	0,5
d	<i>ro<sub>α</sub></i>	$F_{x1}$	50—60	35		5—10	2		6,1	0,3
e	<i>ro<sub>α</sub></i>	$F_{β}$	50—60	25—30		10	2		5,1	0,5
f	<i>ro<sub>β</sub></i>	<i>Md</i>	60	30—35		2	—	Cl	5,8	0,3
g	<i>ro<sub>β</sub></i>	$F_{x2}-Md$	60	30—35		2	—		5,6	0,3
h	<i>ro<sub>β</sub></i>	<i>Mc</i>	60	35		1—2	—		6,4	0,4
i	<i>ro<sub>β</sub></i>	<i>Md</i>	50	35—40		5—10	—		6,0	0,4
j	<i>ro<sub>β</sub></i>	<i>Mc</i>	50	40—45		3—5	—	E	6,8	0,4
k	<i>ro<sub>β</sub></i>	$F_{x1}$	50—60	40	10	3—5	—		7,0	0,2
l	<i>ro<sub>β</sub></i>	<i>Mc</i>	60—70	30		5	—		5,0	0,4
m	<i>ro<sub>β</sub></i>	$F_{x2}$	50—60	40—45		3	—		8,0	0,2
n	<i>ro<sub>β</sub></i>	<i>Gc</i>	40	50—60		2	—		9,0	0,5
o	<i>ro<sub>β</sub></i>	<i>T</i>	40	50		—	—		8,7	1,7
4										
a	<i>ro<sub>α</sub></i>	$F_{β}$	60—70	10		20	—	G	3,7	0,8
b	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Mc</i>	60—70	25—30		5	—		5,7	0,7
c	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Md</i>	70	5—10		3—5	10		2,7	0,4
d	<i>ro<sub>α</sub></i>	$F_{x2}$	50—60	35—40		5	—		6,5	0,4
e	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Gc</i>	50	20—25		10	—		4,9	0,9
f	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Mc</i>	60	25		10	—	G	5,0	0,8
g	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Gd</i>	50	15		5—10	2		3,8	0,6
h	<i>ro<sub>α</sub></i>	$F_{x2}$	60	30—35		5	—		5,8	0,5
5										
a	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Gc</i>	50	45—50		2	—	E	7,8	0,6
b	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>T</i>	60	25		5—10	—		3,7	0,4
c	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Gc</i>	50—60	35—40		5	—		5,8	0,6
d	<i>ro<sub>α</sub></i>	$F_{x2}$	50—60	35—40		5	1—2		6,4	0,2
e	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Md</i>	40—50	45		5	—		7,8	0,2
f	<i>ro<sub>α</sub></i>	$F_{x1}$	60	35		3	—	H	6,0	0,2
g	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Md</i>	60	30		5	—		5,0	0,1
h	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Md</i>	60	30		5	—		5,4	0,1
i	<i>ro<sub>α</sub></i>	$F_{x2}$	50—60	35—40		3—5	—		6,6	0,4
j	<i>ro<sub>α</sub></i>	$F_{x2}$	50—60	35—40		5	—		6,4	0,2
k	<i>ro<sub>β</sub></i>	$F_{x2}$	50—60	35—40		5—10	—	H	6,4	0,6
l	<i>ro<sub>β</sub></i>	$F_{x2}$	50—60	30—35		5—10	—		5,5	0,4
m	<i>ro<sub>β</sub></i>	<i>Gc</i>	50—60	35		5—10	5		5,8	0,6
n	<i>ro<sub>β</sub></i>	<i>Mc</i>	50	45—50		2—3	—		8,4	0,3
o	<i>ro<sub>β</sub></i>	<i>Md</i>	60	35		1—2	—		5,8	0,3
p	<i>ro<sub>α</sub></i>	<i>Gd</i>	60	5—10	5—10	3	15		2,9	0,9



Tabelle 7 (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Struktur	Qu.	Or.	Pl.	Gl.	Kaolinit		K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
q	$ro_{\beta}$	<i>Md</i>	40—50	50		1—2	—	H	7,4	0,2
r	$ro_{\beta}$	$F_{\alpha 2}$	50—60	35—40		3	—		6,8	0,2
s	$ro_{\beta}$	<i>Md</i>	50—60	40		3	—		7,4	0,2
6										
a	$ro_{\alpha}$	<i>Mc</i>	60	30—35		3—5	—		5,8	0,5
b	$ro_{\alpha}$	$F_{\alpha 2}$	50—60	35		3	5		5,8	0,4
c	$ro_{\alpha}$	<i>Md</i>	60	35		1	—		6,8	0,4
d	$ro_{\alpha}$	<i>Gd</i>	60	15—20		10	—		2,8	0,3
e	$ro_{\alpha}$	<i>Gd</i>	50—60	30		10	—	H	4,2	0,3
f	$ro_{\alpha}$	<i>Gd</i>	60	15		5	10	H	3,5	0,2
g	$ro_{\beta}$	<i>Gd</i>	60	10		10	10		2,8	0,4
h	$ro_{\beta}$	$F_{\alpha 1}$	50	40—45		3—5	—		7,5	0,7
i	$ro_{\beta}$	<i>Md</i>	50	20—25	20	5	—		4,0	1,5
j	$ro_{\beta}$	<i>T</i>	40—50	5—10	35—40	2—3	—	E	2,3	4,4
k	$ro_{\beta}$	<i>T</i>	40—50	5	45—50	3—5	—	E	2,6	5,2
l	$ro_{\beta}$	<i>T</i>	40—50	2—3	45	3—5	—	E	2,3	4,0
m	$ro_{\beta}$	<i>T</i>	50	5	30	2—3	—	E	3,3	3,5
n	$ro_{\beta}$	<i>T</i>	50	5—10	30	2	—	E	3,2	3,0
o	$ro_{\beta}$	<i>Mc</i>	60	3—5	25—30	1	—	E	2,2	2,5
p	$ro_{\beta}$	<i>T</i>	50	5—10	35	3	—	E	3,4	3,7
q	$ro_{\beta}$	<i>Gd</i>	40	1—2	50—60	2	—	E	1,6	6,0
r	$ro_{\gamma}$	$F_{\alpha 1}$	50—60	35—40		5—10	2		6,6	0,4
s	$ro_{\gamma}$	<i>Md</i>	50—60	45		2	—	(E)	8,0	0,4
7										
a	$ro_{\alpha}$	<i>Gb</i>	40	25—30	10	15—20	—		4,4	1,4
b	$ro_{\alpha}$	<i>T</i>	50—60	15	15—20	5	—	E	4,2	1,5
c	$ro_{\alpha}$	<i>Mb</i>	50—60	25—30	10—15	5	3		5,4	1,6
d	$ro_{\alpha}$	<i>Mc</i>	50—60	20	5	15	1—2		5,4	0,6
e	$ro_{\alpha}$	<i>Mc</i>	50	30	5	10	3		5,0	0,6
f	$ro_{\alpha}$	<i>Md</i>	60	30		5	—		5,8	0,4
g	$ro_{\alpha}$	$F_{\alpha 2}$	50—60	35		5—10	3		6,0	0,4
h	$ro_{\alpha}$	<i>Md</i>	60	30—35		2—3	—		5,4	0,3
i	$ro_{\alpha}$	<i>Mc</i>	50—60	35		5—10	2—3		5,8	0,4
j	$ro_{\alpha}$	<i>Gd</i>	60	30		5	1—2	H	5,8	0,4
k	$ro_{\alpha}$	<i>Me</i>	50—60	35—40		3—5	—		6,2	0,3
l	$ro_{\alpha}$	<i>Md</i>	50—60	35—40		2—3	—		7,4	0,3
m	$ro_{\beta}$	$F_{\alpha 2}-Mc$	40—50	50—55		—	—	(E), H	7,8	0,5
n	$ro_{\gamma}$	$F_{\alpha 1}-F_{\alpha 2}$	50—60	35		5—10	—	Cl	6,4	0,4
o	$ro_{\gamma}$	$F_{\beta}$	70	15		10	3		3,2	0,3
p	$ro_{\gamma}$	<i>T</i>	60—70	25		5	1—2		5,0	0,4
q	$ro_{\gamma}$	$F_{\alpha 1}$	90	2—3		3—5	—		1,6	0,1
r	$ro_{\gamma}$	<i>Mc</i>	40—50	40—45	10	2	—		7,6	1,0
s	$ro_{\gamma}$	<i>Mc</i>	50	40	10	—	—	(E)	7,0	0,9
t	$ro_{\gamma}$	<i>Gd</i>	60	10—20	5	—	—	E, Cl	3,7	0,4
u	$ro_{\gamma}$	$F_{\alpha 2}$	60	35		1—2	—		5,9	0,7
v	$ro_{\gamma}$	$F_{\alpha 2}$	60	35		5	—		6,0	0,6
w	$ro_{\gamma}$	<i>Ma</i>	50	35—40	10	1	—	(E)	6,4	1,2
x	$ro_{\gamma}$	<i>Ma</i>	40	50	10	1	—	(E)	8,4	1,4
y	$ro_{\gamma}$	<i>Mb</i>	50	30—35	10	3	—		5,6	1,1
8										
a	$ro_{\alpha}$	$F_{\alpha 2}$	40	50—60		1	—		8,2	0,6
b	$ro_{\alpha}$	$F_{\alpha 2}$	50—60	40—45		3—5	—	H	7,0	0,4
c	$ro_{\alpha}$	$F_{\alpha 2}$	60	35		2	2—3	H	6,4	0,2
d	$ro_{\alpha}$	$F_{\alpha 1}$	50—60	35		2—3	5—10		6,0	0,3
e	$ro_{\gamma}$	$F_{\beta}$	50—60	30—35		15	2		5,0	0,2
f	$ro_{\alpha}$	<i>Gd</i>	60	5		2	25		2,3	0,8
g	$ro_{\alpha}$	$F_{\alpha 2}$	60	20		1—2	10—15		3,2	0,4

Tabelle 7 (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Struktur	Qu.	Or.	Pl.	Gl.	Kaolinit		K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
h	ro <sub>α</sub>	Gb	50	20	5—10	—	10	G	4,1	1,5
i	ro <sub>α</sub>	Gc	60	20—25	5	2—3	3		4,1	0,6
j	ro <sub>γ</sub>	F <sub>α2</sub>	70—80	10		5—10	2—3		2,1	0,2
k	ro <sub>γ</sub>	F <sub>β</sub>	60—70	10—15		10	—	Cl	2,3	0,2
l	ro <sub>γ</sub>	F <sub>β</sub>	70—80	15		10	—		2,6	0,2
m	ro <sub>γ</sub>	F <sub>α2</sub>	40—50	40		10	3—5		6,4	0,4
n	ro <sub>β</sub>	F <sub>α2</sub>	50—60	35		5—10	2—3		5,8	0,3
o	ro <sub>γ</sub>	F <sub>β</sub>	60	15		20	3		4,0	0,3
p	ro <sub>γ</sub>	F <sub>α1</sub>	70	5—10		5—10	2		2,3	0,2
q	ro <sub>γ</sub>	Mc	70	15		10	2—3		3,7	0,7
r	ro <sub>γ</sub>	Mc	60—70	25		5—10	—		5,2	0,5
s	ro <sub>β</sub>	Mc	80	5		5	5	Cl	1,2	0,4
t	ro <sub>β</sub>	F <sub>α2</sub>	50—60	30		5—10	—		6,0	0,4
9										
a	ro <sub>α</sub>	Gc	70	5		5	20		1,8	0,5
b	ro <sub>α</sub>	Mc	70	10		15	5		2,5	0,6
c	ro <sub>α</sub>	Mb	70	10		10—15	—	G	2,8	0,4
d	ro <sub>α</sub>	Gd	70	10		10	5		3,0	0,9
e	ro <sub>α</sub>	F <sub>β</sub>	50—60	30—35		10	1—2		6,1	0,6
f	ro <sub>α</sub>	Md	50—60	35		3—5	2		6,2	0,5
g	ro <sub>α</sub>	Mc	60	20—25		10	3		4,5	0,5
h	ro <sub>α</sub>	F <sub>α2</sub> —Mc	60	30	5	5	—		5,0	1,0
i	ro <sub>α</sub>	Gc	60—70	10	15	5	2	Cl	2,9	1,5
j	ro <sub>α</sub>	Mc	60—70	20	5	10	2		3,5	0,7
k	ro <sub>α</sub>	Gc	60—70	10	5	2—3	15		2,3	0,8
l	ro <sub>α</sub>	Gd	80	10	5	5	2		2,0	0,6
m	ro <sub>α</sub>	Md	70	10	5—10	2—3	5—10	H	3,5	0,8
n	ro <sub>γ</sub>	Mb	70	20	—	—	10	G	3,0	0,5
o	ro <sub>γ</sub>	Mc	60	10	5	10	—	G	3,3	0,7
p	ro <sub>α</sub>	Gb	60	35—40		2—3	—	G	7,0	0,4
10										
a	ro	Mc	70	3—5		15	10		3,0	0,2
11										
a	ro <sub>β</sub>	F <sub>α2</sub>	50	35—40		10	—	Cl	6,7	0,4
b	ro <sub>β</sub>	F <sub>α1</sub>	50	40		10	—		7,8	0,3
c	ro <sub>β</sub>	Md	50	35		15	—		6,2	0,4
d	ro <sub>β</sub>	Md	60	25		10	—		4,7	0,5
e	ro <sub>β</sub>	F <sub>α2</sub>	50	35—40		10	3—5		6,6	0,3
f	ro <sub>β</sub>	F <sub>α2</sub>	50	35—40		10	—		6,2	0,3
g	ro <sub>β</sub>	F <sub>α1</sub>	50	35		5—10	—		7,0	0,3
h	ro <sub>β</sub>	Gd	40—50	40—50		5	—		9,4	0,2
i	ro <sub>β</sub>	Mc	50—60	35		5—10	—		6,5	0,3
j	ro <sub>β</sub>	Md	50—60	30—35		10	—		5,2	0,2
k	ro <sub>β</sub>	F <sub>α2</sub>	50	45		2—3	2		7,0	0,4
12										
a	ro <sub>β</sub>	T	60—70	20—25		10	—	H	3,3	0,7
b	ro <sub>β</sub>	Mc	50—60	25	10	5—10	—		4,9	1,1
c	ro <sub>β</sub>	Md	50	40		5—10	—		6,6	0,4
13										
a	ro <sub>β</sub>	F <sub>β</sub>	70	15		5—10	3—5		3,6	0,3
b	ro <sub>β</sub>	F <sub>β</sub>	70	5—10		20	—		2,4	0,2
c	ro <sub>β</sub>	Mc	50	45		5	—	H	8,8	0,4
d	ro <sub>β</sub>	F <sub>α1</sub>	40—50	50		3—5	—	H	9,0	0,3
e	ro <sub>β</sub>	Mc	50—60	35—40		5	—		6,4	0,4
f	ro <sub>β</sub>	Mb	40—50	35—40		15	—		6,4	0,5
g	ro <sub>β</sub>	Mc	50	40		5—10	—		7,0	0,3

Tabelle 7 (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Struktur	Qu.	Or.	Pl.	Gl.	Kaolinit		K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
h	ro <sub>β</sub>	F <sub>α1</sub>	50	45		5	—		7,2	0,3
i	ro <sub>β</sub>	F <sub>α2</sub> (—Mc)	50—60	30		5—10	—		5,4	0,4
j	ro <sub>β</sub>	Gb	60—70	20		5—10	—	S, G	4,1	0,6
k	ro <sub>β</sub>	Mb	70	10—15		10	—		3,5	0,4
l	ro <sub>β</sub>	T	60—70	25—30		5	2		4,2	0,2
14										
a	ro <sub>β</sub>	Mc	60	10	5	15—20	3		2,8	0,6
15										
a	(ro <sub>α</sub> )	Mb	70—80	3—5		15	2	S	1,8	0,7
b	(ro <sub>α</sub> )	Mb	70	5		20	5	S	2,4	1,2
c	(ro <sub>α</sub> )	Mc	60	5—10	10	10	—	G	2,8	1,9
d	(ro <sub>α</sub> )	Mc	60—70	5—10	5	10	—	G	3,7	0,7
e	ro <sub>β</sub>	T	50	25—30	10	3—5	5		4,2	1,3
16										
a	ro <sub>α</sub>	F <sub>β</sub>	60	10—15		10—15	—	Cl	3,5	0,5
b	ro <sub>α</sub>	Gd	60	10	5	10	—	Cl	3,6	0,7
c	ro <sub>α</sub>	T	70	10		10	—	Cl	2,2	0,3
17										
a	ro <sub>β</sub>	F <sub>α2</sub>	50—60	35		5—10	—		5,8	0,3
b	ro <sub>β</sub>	Md	50—60	40		3	—		6,8	0,2
c	ro <sub>β</sub>	Gb	60	20	15	3	—	E	3,7	2,0
d	ro <sub>β</sub>	Gc	40—50	10	40	5	—		4,6	4,0
e	ro <sub>β</sub>	Mc	50—60	10	20	10	—		3,5	2,3
f	ro <sub>β</sub>	F <sub>α2</sub>	50—60	35—40		3	—		6,0	0,5
g	ro <sub>β</sub>	F <sub>α2</sub>	50—60	40		5	—		6,4	0,4
h	ro <sub>β</sub>	F <sub>α2</sub>	60	30—35		5	—		4,8	0,4
i	ro <sub>β</sub>	Md	50	15—20	20—25	5—10	—	S	3,2	2,9
j	ro <sub>β</sub>	Gc—T	40	15—20	30—35	5	—		3,7	2,5
k	ro <sub>β</sub>	Mb—Mc	50	15—20	25	3—5	—	S	3,1	2,0
l	ro <sub>β</sub>	Gd	40—50	30—35	15	3—5	—	Cl	5,2	1,4
m	ro <sub>β</sub>	Md	40—50	35	15	5	—		5,8	1,9
n	ro <sub>β</sub>	Gc	50	20	20—25	5	—	S, G	3,9	2,4
o	ro <sub>β</sub>	Mc	40—50	20	25—30	10	—	S	4,2	2,3
p	ro <sub>β</sub>	T	40—50	25	20	5—10	—	H	4,5	2,0
18										
a	ro <sub>β</sub>	Mb	60—70	10—15	20	5—10	—	H	3,5	2,1
b	ro <sub>β</sub>	Mc	50—60	5—10	15	15—20	—	E	2,6	1,2
c	ro <sub>β</sub>	F	60	25	5—10	5	—		3,5	0,6
d	ro <sub>β</sub>	Gb	60	20—25	5	10	—	S	4,3	1,7
e	ro <sub>β</sub>	T	30—40	25—30	30	5	—	S	4,1	2,8
f	ro <sub>β</sub>	T	40—50	30—35	10	5—10	—		6,0	0,8
g	ro <sub>β</sub>	Gc	40—50	5	15	10—15	—	G, S	1,8	3,4
h	ro <sub>β</sub>	Mc	50—60	15—20	5—10	15—20	—	S	3,4	2,1
i	ro <sub>β</sub>	Mc	70	5—10	5—10	10	—		2,0	0,7
19										
a	ro <sub>β</sub>	T	40—50	35—40	5	5—10	—	S, Cl	6,4	0,6
b	ro <sub>β</sub>	Gc	40—50	25	15	10	—	S, H	5,2	1,6
c	ro <sub>β</sub>	F <sub>α2</sub>	50	35		5—10	—	(S), H	5,9	0,6
d	ro <sub>β</sub>	Ma	60	2—3	10	15—20	5	S, H	1,7	0,9
e	ro <sub>β</sub>	T	40—50	30	15—20	10	—	S, H	4,9	1,8
f	ro <sub>β</sub>	Mc	50—60	40		5	—	S, H	7,0	0,4
g	ro <sub>β</sub>	F <sub>β</sub>	40—50	35		15—20	—		6,0	0,4
20										
a	ro <sub>β</sub>	Mb	50—60	5—10	5	20	5—10	S	2,7	0,7
b	ro <sub>β</sub>	Mc	60—70	5—10	5	10—20	—	Cl	3,3	0,6

Tabelle 7 (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Struktur	Qu.	Or.	Pl.	Gl.	Kaolinit		K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
c	$ro_{\beta}$	<i>Gc</i>	50—60	20	20	5—10	—	S	4,0	2,2
d	$ro_{\beta}$	<i>F<sub>x2</sub></i>	50—60	40		5	—	H	6,2	0,5
e	$ro_{\beta}$	<i>T</i>	40—50	35	10	5—10	—	H	5,8	1,1
f	$ro_{\beta}$	<i>Mb</i>	50—60	5—10	5—10	15—20	5—10		4,2	1,2
21										
a	$ro_{\beta}$	<i>Md</i>	50—60	20—25	5—10	15	—	S, H	4,5	0,8
b	$ro_{\beta}$	<i>Mb</i>	60—70	20	5—10	10	—	H	3,7	0,8
22										
a	$ro_{\beta}$	<i>Gc</i>	50—60	10	10	20—30	—	E	3,7	1,1
23										
a	$ro_{\beta}$	<i>Gd</i>	50	15	20	5—10	3		3,9	1,0
24										
a	$ro_{\alpha}$	<i>Gc</i>	70	—	—	3—5	25	G	0,5	0,8
25										
a	$ro_{\alpha}$	<i>T</i>	50	—	20	20	—	E, Cl	0,7	2,1
b	$ro_{\alpha}$	<i>T</i>	40—50	3	30	5	15	E, Cl	1,7	3,3
c	$ro_{\alpha}$	<i>T</i>	50—60	3—5	20	5—10	3—5	E	2,2	2,0
d	$ro_{\alpha}$	<i>T</i>	60	3—5	20	5—10	—	E, Cl	2,0	2,0
e	$ro_{\alpha}$	<i>T</i>	50—60	3—5	20	20	—	E	1,7	1,5
f	$ro_{\beta}$	<i>T</i>	60	—	15	10	2	E	1,8	1,4
g	$ro_{\alpha}$	<i>T</i>	50	1	15—20	15—20	—	E, Cl	2,6	2,3
26										
a	$ro_{\beta}$	<i>Mb</i>	50—60	—	5	20—30	—		3,3	0,9
27										
a	$ro_{\alpha}$	<i>Gb</i>	30—40	30—35	30	—	3—5	E	4,5	2,7
28										
a	$ro_{\beta}$	<i>Md</i>	60	25		—	5	Cl	4,3	0,2
b	$ro_{\beta}$	<i>Gd</i>	50	25		5	10	S, Cl	4,0	0,2
c	$ro_{\beta}$	<i>Md</i>	50	30		3—5	10	S, Cl	4,3	0,2
d	$ro_{\beta}$	<i>T</i>	50	30		3	15	Cl	4,8	0,2
e	$ro_{\alpha}$	<i>T</i>	40—50	5—10		15—20	5	E	2,8	0,3
f	$ro_{\alpha}$	<i>T</i>	50	45		3	—	E	6,8	0,4
g	$ro_{\alpha}$	<i>T</i>	50	40		3	2	E	7,0	0,4
h	$ro_{\alpha}$	<i>T</i>	50	35—40		3	3	E	5,9	0,2
i	$ro_{\beta}$	<i>T</i>	50	35—40		10	—	S	5,8	0,6
j	$ro_{\beta}$	<i>T</i>	50	20	20	5	2	S	3,7	2,1

angegebenen Werte nicht überschreiten. Bei sehr kleinen Anteilen kann er erheblich größer sein. Plagioklas konnte sowohl optisch wie auch röntgenographisch nur neben Orthoklas nachgewiesen werden, wenn sein Anteil mindestens etwa 5% betrug. Sehr kleine Glimmeranteile konnten nur optisch abgeschätzt werden, der Kaolinit jedoch stets optisch und röntgenographisch. Größere Unsicherheiten haften der Quarz- und Glimmerbestimmung bei Vorhandensein von Illit, chloritischen Mineralen oder (und) schlecht bzw. nicht kristallisierter Substanz an, da eine völlig eindeutige Bestimmung in diesen Fällen manchmal weder auf optischem noch auf röntgenographischem Wege möglich war. Dies trifft vor allem dann zu, wenn in der Tabelle 12 die Summe der ermittelten Mineralanteile weit unter 100% liegt. Es soll so das Vorhandensein von schlecht kristallisierter Substanz angedeutet werden.

Die Spalte 9 enthält Komponenten oder Mineralanteile, die nicht quantitativ bestimmt wurden. Es bedeutet: G = Glas; E = Eruptivgesteinskomponenten; (E) = zersetzte Eruptivgesteinskomponenten vermutet; S = Fragmente von pelitischen Sedimenten (vorwiegend Tonschieferbröckchen); H = Hämatitreflexe und Cl = Cloritreflexe.

Die Spalten 10 und 11 enthalten die Alkalienteile. Bei fast allen Proben wurden mehrfache Kontrollbestimmungen (an frisch zerriebenem Material) vorgenommen. Danach wird man bei  $K_2O$ -Anteilen über 3% für diese mit einem maximalen Fehler von 5–10% der angegebenen Werte rechnen müssen.

### E. Die Tonsteine des Unterrotliegenden

Insgesamt kamen nur 11 Unterrotliegend-Tonsteine zur eingehenderen Untersuchung. Die Proben Nr. 4 und 5 der Tabelle 8 wurden mir freundlicherweise von Herrn KÖBRICH zur Verfügung gestellt, die Probe Nr. 10 der Institutsammlung entnommen.

Eine grundsätzliche Unterscheidung der Unterrotliegend- von den Oberrotliegend-Tonsteinen ist nur nach ihrem mikroskopischen Habitus an Hand von Dünnschliffen nicht sehr leicht. Es lassen sich danach unter den hier untersuchten Tonsteinen zwei Typen erkennen, von welchen der eine etwa den *Md*-Strukturen, der andere den *Ma*- bis höchstens *Mb*-Strukturen der Oberrotliegend-Tonsteine entspricht. Dieser Typ erweist sich nach Struktur und Mineralbestand als sehr feinkörniger, mehr oder weniger eingekieselter, glimmerreicher und feldspathaltiger Sandstein oder Arkose. Es gehören dazu die Proben Nr. 1–3 (vgl. die Tabelle 8). Gefüge, Mineralverhältnisse und der Mineralhabitus rechtfertigen keine Annahme irgendwie außergewöhnlicher Entstehungsbedingungen. Als Feldspat tritt Orthoklas und Plagioklas etwa von Oligoklaschemismus auf, als Glimmer meist Muskovit. An Tonmineralen enthalten diese Proben nur etwas Kaolinit.

Tabelle 8. Mineral- und Alkalienteile von Unterrotliegend-Tonsteinen

Nr.	Fundort	top. Blatt	Qu.	Or.	Pl.	Gl.	Kaol.	Calz.	$K_2O$	$Na_2O$
1	<i>ru</i> <sub>1</sub> W Rehborn	Meisenheim	70	—	5	15	10	—	3,2	2,0
2	<i>ru</i> <sub>2</sub> SE Frankelbach	Wolfstein	75	5	5	10	5	—	3,7	0,5
3	<i>ru</i> <sub>2</sub> S Frankelbach	Wolfstein	70	15	5	5	5	—	4,5	0,5
4	<i>ru</i> <sub>2</sub> SE Kappeln	Lauterecken	50	—	3	5	30	10	2,1	0,2
5	<i>ru</i> <sub>2</sub> SE Kappeln	Lauterecken	70	—	3	2	10	15	1,3	0,2
6	<i>ru</i> <sub>2</sub> E St. Alban	Dannenfels	75	—	—	—	25	—	0,3	0,1
7	<i>ru</i> <sub>2</sub> SE St. Alban	Dannenfels	70	—	—	—	30	—	0,6	0,1
8	<i>ru</i> <sub>2</sub> Spannagel	Kriegsfeld	40–50	—	—	—	50–60	—	0,2	0,1
9	<i>ru</i> <sub>2</sub> Alte Ölmühle	Sobernheim	30	—	30	5–10	5	25	1,2	4,1
10	<i>ru</i> <sub>2</sub> Wallhausen	Waldböckelheim	65	—	2	5	25	—	0,6	0,4
11	<i>ru</i> <sub>2</sub> W Brücken	Birkenfeld W	60	—	3	5–10	25	—	1,6	0,3

Die übrigen Proben könnten als „echte“ Unterrotliegend-Tonsteine im Gegensatz zu den sedimentären Typen bezeichnet werden. Ihre Matrix besteht mit Ausnahme der Probe 9 fast ausschließlich aus Quarz und Kaolinit in wechselnden Verhältnissen. Die Röntgenaufnahmen zeigen außerdem bei 4 Proben noch einen kleinen Glimmer- und Feldspatanteil mit überwiegend Plagioklas. Die Matrix der Probe 9 besteht im wesentlichen aus Quarz und Plagioklas, sie enthält nur wenig Kaolinit.

In dieser Matrix der echten Unterrotliegend-Tonsteine treten als Einschlüsse bei 3 Proben größere Mengen von sekundärem Calzit auf, bei den Proben Nr. 4 und 5 ein sehr geringer Anteil von großen Biotitpaketen sowie Quarz und bei den Proben Nr. 6—8 und 10 etwa maximal 5% stark gestreckte und eingeregelter Quarze. Diese zeigen nicht selten randliche Auflösungserscheinungen.

Allgemein kann man in diesen Proben mit einiger Wahrscheinlichkeit kaolinierte (Plagioklas-)Feldspatgesteine sehen. Falls die gestreckten Quarze Relikte darstellen, dürften weiterhin mindestens diese Proben vulkanischen Ursprungs sein. Nach ihrer mineralischen Zusammensetzung wird man so im allgemeinen die echten Unterrotliegend-Tonsteine als Quarz-Kaolinit-Gesteine den Quarz-

Feldspat-Tonsteinen des Oberrotliegenden gegenüberstellen können. Dies drückt sich chemisch in einem gegenüber diesen wesentlich geringeren (und manchmal fast verschwindenden) Alkaligehalt sowie einem wesentlich größeren  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis aus. Als Beispiel ist in der Tabelle 9 die chemische Zusammensetzung von einem besonders extremen Unterrotliegend-Tonstein gegeben. Eine Ausnahmestellung nimmt die Probe 9 ein. Aber auch diese würde man (abgesehen von sekundären Merkmalen) stets von den Oberrotliegend-Tonsteinen unterscheiden können, weil bei ihr im Gegensatz zu den Proben aus dem Oberrotliegenden der Plagioklas als Bestandteil der Matrix auftritt.

Tabelle 9. *Chemische Analyse von dem Unterrotliegend-Tonstein Nr. 8*

$\text{SiO}_2$ . . . . .	63,60
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	24,78
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	1,60
$\text{FeO}$ . . . . .	—
$\text{TiO}_2$ . . . . .	0,10
$\text{CaO}$ . . . . .	0,54
$\text{MgO}$ . . . . .	Spur
$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	0,17
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	0,05
$\text{H}_2\text{O}^+$ . . . . .	9,21
Summe 100,05	

#### F. Zur Nomenklaturfrage

Es wurde hier bisher die Bezeichnung „Tonstein“ ohne Rücksicht auf eine adäquate petrographische oder geologische Bedeutung als Sammelbegriff für eine mindestens petrographisch außerordentlich unterschiedliche Gruppe von Gesteinen verwandt. In der Literatur ist die Bezeichnung in Gebrauch für nicht-geschieferte und nicht oder schlecht geschichtete, verfestigte Tongesteine (vgl. hierzu FÜCHTBAUER 1959). Eine besondere Bedeutung haben die „Tonsteine“ des Karbons gewonnen. Daher wurde auch gelegentlich die Beschränkung des Begriffes auf den hiermit verknüpften genetischen Typ gefordert. Nun ist eine Beschränkung der Bezeichnung „Tonstein“ auf bestimmte geologische Vorkommen sicher schon deshalb nicht sehr glücklich, weil in der sedimentpetrographischen Nomenklatur ein dessen petrographischen Habitus kennzeichnender Ausdruck fehlt und für einen solchen die Bezeichnung „Tonstein“ sicherlich angemessen ist und ja auch schon weitere Verbreitung gefunden hat. So schlug auch SCHÜLLER (1951) eine rein petrographische Definition vor. Wenn man allerdings die Definition der „Tongesteine“ mit SCHÜLLER auf Gesteine mit Tonmineralen und einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil von 20—40% beschränkt, dann dürften selbst die *F*-Strukturen der Oberrotliegend-Tonsteine nicht mehr als solche bezeichnet werden. Nun sind nach dem Vorhergehenden die *F*<sub>x</sub>- und *Md*-Strukturen der Pfälzer Mulde im genetischen Sinne sicher ebenso Tuffe wie die meisten *T*-Strukturen der Nahe- und Primsmulde. Da sich aber mit der Bezeichnung „Tuff“ gewöhnlich auch die Vorstellung eines bestimmten petrographischen Habitus verbindet, die gerade für die dichten und feinkörnigen Typen der Pfälzer Mulde meistens nicht



zutrifft, wäre es sicherlich zweckmäßig, den petrographischen Habitus mindestens der  $F$ -Strukturen auch weiterhin als „Tonstein“ zu kennzeichnen. Dann aber darf die Definition der „Tongesteine“ entweder nur als reine Korngrößendefinition für Gesteine mit Körnern  $< 20 \mu$   $\varnothing$  verwandt oder aber hinsichtlich des Chemismus höchstens etwa für den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt und den Anteil an nichtsilikatischen Komponenten eine obere Grenze festgesetzt werden, um z. B. Quarzite und chemische Sedimente auszuschließen. Es muß dann die Bezeichnung „Tonstein“ allerdings auf die  $F$ -Strukturen oder die dichten bis feinkörnigen Typen beschränkt bleiben, unbedingt abgelehnt werden muß sie für die grobkörnigen und tuffartigen Typen. Diese sind jedoch auch meistens als Tuffe oder Tuffite hinreichend gekennzeichnet. Die  $F_\beta$ -Strukturen sind petrographisch wiederum „Tonsteine“, genetisch jedoch im Gegensatz zu den  $F_\alpha$ -Strukturen Tuffite.

### Zusammenfassung

Es wurden etwa 250 Tonsteine aus dem Unter- und Oberrotliegenden des Saar-Nahe-Gebietes optisch, röntgenographisch und chemisch untersucht. Von jeder Probe wurde der Alkaligehalt und halbquantitativ die mineralische Zusammensetzung ermittelt. Die Oberrotliegend-Tonsteine sind hiernach im wesentlichen Quarz-Feldspat-Gesteine, deren Gefüge und Komponentenzusammensetzung im einzelnen jedoch eine sehr große Mannigfaltigkeit aufweist. So fallen unter den Begriff „Tonstein“ im Saar-Nahe-Gebiet sowohl äußerst feinkörnige Gesteine mit häufigen Bänderungen, Fältelungen und Schlieren wie auch psammitische, arkose- oder sandsteinähnliche Gesteine und schließlich sehr schlecht sortiertes Material mit psephitischen Komponenten. Unter den Nebengemengteilen erlangen vor allem sedimentäre Fragmente, saure Eruptivgesteinsfragmente und Biotit manchmal eine größere Bedeutung. In einigen Proben wurde Glas gefunden. Der besondere petrographische Habitus der Tonsteine wird durch ein äußerst feinkörniges Quarz-Orthoklas-Gemenge etwa im Verhältnis 1,2–1,7 oder durch zersetztes Feldspatmaterial bedingt. Das Quarz-Orthoklas-Gemenge kann rein (vor allem in den feinkörnigsten Tonsteintypen) oder auch in allen Verhältnissen und Verbindungen mit größeren Gesteinsfragmenten oder mineralischen Komponenten auftreten. Es wurde hier als Entglasungsprodukt gedeutet.

Vergleiche von der Struktur und dem Anteil an feinkörnigster Aggregatsubstanz mit dem Alkalichemismus zeigen nun deutliche Beziehungen auf, aus denen zusammenfassend gefolgert werden kann, daß an der Bildung der Oberrotliegend-Tonsteine im Saar-Nahe-Gebiet drei vulkanische petrographisch-chemische Einheiten beteiligt sind und zwar:

1. Ein  $\text{K}_2\text{O}$ -reiches und extrem  $\text{Na}_2\text{O}$ -armes feinkörniges Material von Korngrößenbereichen etwa zwischen 2 und  $100 \mu$   $\varnothing$ .
2. Ein wesentlich grobkörnigeres Material von etwa demselben Alkalichemismus.
3. Ein grobes, wesentlich  $\text{Na}_2\text{O}$ -reicheres und  $\text{K}_2\text{O}$ -ärmeres Material. In ihm tritt gelegentlich Glas auf.

Der  $\text{K}_2\text{O}$ -Anteil wird meistens durch den feinkörnigen Orthoklas bedingt, der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Anteil der dritten Materialeinheit durch (oft weitgehend idiomorphe) Albite oder Eruptivgesteinsfragmente von etwa feinsammitischen Korngrößen. Diese Materialeinheiten können nun sowohl rein wie auch mit alkaliarmem

Sedimentmaterial vermischt auftreten und weisen nach HEIM starke regionale Bindungen auf. Selten vermengen sie sich untereinander. Alle drei Einheiten wurden als pyroklastische Sedimente aufgefaßt und die Tonsteine somit sowohl als Tuffe wie auch als Tuffite gedeutet.

Das Material der feinkörnigen Tonsteine kam im allgemeinen subaquatisch zur Ablagerung und unterlag zum Teil einem (mindestens sekundären) fluviatilen Transport. Für die dichten und feinkörnigsten Tonsteintypen, in denen sich das Material der ersten Einheit sehr wahrscheinlich im allgemeinen am reinsten erhalten hat, muß dagegen meistens ein äolischer Transport von sehr feinkörnigem Material angenommen werden, welches in limnischen Becken sedimentierte. Dabei kam es zur Bildung von gradierten Bettungen und subaquatischen Rutschungen, denen heute die Bänderungen, Fältelungen und Schlierenzonen dieser Tonsteine entsprechen. Für viele grobe, tuffartige Tonsteine wird eine subaerische Materialablagerung für wahrscheinlich gehalten.

Die 11 hier aus verschiedenen Vorkommen gesammelten und eingehender untersuchten Tonsteine aus dem Unterrotliegenden ließen sich nach ihrer mineralischen Zusammensetzung alle von den Oberrotliegend-Tonsteinen unterscheiden. Drei Proben erwiesen sich als eingekieselte Sedimente. Die übrigen bestanden mit einer Ausnahme im wesentlichen aus einer sehr feinkörnigen Quarz-Kaolinit-Matrix, welche nur wenige gröbere Bestandteile enthielt. Wahrscheinlich darf man in diesen Gesteinen kaolinisierte Feldspatgesteine sehen. Eine Probe enthielt statt Kaolinit etwa 30% Plagioklas in sehr zersetztem Zustande.

#### Literatur

- BARTH, T. F. W.: Die Eruptivgesteine. In T. F. W. BARTH, C. W. CORRENS u. P. ESKOLA, Die Entstehung der Gesteine. 1939.
- BRINDLEY, G. W.: X-ray identifications and crystal structures of clay minerals. 1951.
- CORRENS, C. W., u. V. LEINZ: Tuffige Sedimente des Tobasees als Beispiel für die sediment-petrographische Bedeutung von Struktur und Textur. Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A, 1933, Nr 11.
- FALKE, H.: Leithorizonte, Leitfolgen und Leitgruppen im pfälzischen Unterrotliegenden. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. [Abh.] 99 (1954).
- FALKE, H.: Die Grenzlagergruppe im saarpfälzischen Rotliegenden. Notizbl. hess. Landesamt Bodenforsch., VI. F. H. 6 (1955).
- FENCHEL, W.: Sedimentpetrographische Untersuchungen im Rotliegenden an der SE-Flanke des Pfälzer Sattels. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. [Abh.] 87 (1954).
- FÜCHTBAUER, H.: Zur Nomenklatur der Sedimentgesteine. Erdöl u. Kohle 12, H. 8 (1959).
- GOLDBERG, E.: Zit. nach H. HOSS, Nachtrag zu den Untersuchungen über die Petrographie kulmischer Kieselchiefer. Beitr. Mineral. u. Petrogr. 6, 4 (1959).
- GÜMBEL, W. v.: Geognostische Bemerkungen über den Donnersberg. Leonhards Neues J. f. Min. etc. (1846).
- GÜMBEL, W. v.: Ein hygrophyllitähnliches Mineral in den Rötelschiefern der Rheinpfalz. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. 385 (1878).
- GUTHÖRL, P., K. HOEHNE, u. A. SCHÜLLER: Monographie der Saartonsteine. Geologie 5, H. 8 (1956).
- HEIM, D.: Die Tonsteintypen aus dem Rotliegenden des Saar-Nahe-Gebietes und ihre stratigraphisch-regionale Verbreitung. Notizbl. hess. L.-Amt Bodenforsch. 89 (1961).
- JASMUND, K.: Texturaufnahmen von blättchenförmigen Mineralen submikroskopischer Größenordnung in einer Debye-Scherrer-Kamera. Neues Jb. Mineral., Mh. H. 3 (1950).

- KREJCI-GRAF, K.: Über Rutschfaltungen auf den Azoren. Geotektonisches Symposium zu Ehren von HANS STILLE 1956.
- LASPEYRES, H.: Hygrophylit, ein neues Mineral in der Pinit-Gruppe. Tschermaks mineral. petrogr. Mitt. H. 3 (1873).
- LIPPERT, H.: Gleitfaltung in subaquatischem und subaerischem Gestein. Senckenbergiana 19, Nr 5/6.
- PILLER, H.: Phasenkontrastmikroskopie zur Bestimmung feinkörniger, speziell dünner, transparenter Minerale. Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. 3, 4 (1953).
- RIMŠAITE, J.: Über die Eigenschaften der Glimmer in den Sanden und Sandsteinen. Beitr. Mineral. u. Petrogr. 6, 1 (1957).
- SCHÜLLER, A.: Zur Nomenklatur und Genese der Tonsteine. Neues Jb. Mineral., Mh. 1951.
- SCHUSTER, M.: Mikroskopische Untersuchungen von Tonsteinen und verwandten Gesteinen aus dem Rotliegenden der nördlichen Rheinpfalz. Geognost. Jh. 26 (1913).
- SIGVALDASON, G. E.: Mineralogische Untersuchungen über Gesteinszersetzung durch post-vulkanische Aktivität in Island. Beitr. Mineral. u. Petrogr. 6, H. 6 (1959).
- STEININGER, J.: Geognostische Beschreibung des Landes zwischen der unteren Nahe und dem Rheine. Karstens Arch. 10 (1840).
- TRÖGER, W. E.: Tabellen zur optischen Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. 1952.
- WEISS, M.: Feldspathized shales from Minnesota. J. Sed. Petr. 24, No 4 (1954).

Dr. DIETER HEIM,  
Geologisch-Paläontologisches Institut, Mainz, Saarstraße 21

Aus dem Mineralogischen Institut der Freien Universität Berlin  
**Zur Geochemie der Alkalien im tiefen Grundgebirge**

Von  
**K. R. MEHNERT**

Mit 10 Textabbildungen  
(Eingegangen am 11. Juni 1960)

Inhalt	Seite
Zusammenfassung . . . . .	318
Probenahme . . . . .	319
Darstellung der Analysenwerte . . . . .	320
Alkaliverteilung in einem Granitpluton . . . . .	321
Granitisation durch Kalifeldspat-Blastese . . . . .	323
Alkalihaushalt bei progressiver Metamorphose . . . . .	326
Na-Gehalt der Para-Biotit-Plagioklas-Gneise . . . . .	330
Alkaliverteilung bei der Anatexis . . . . .	332
Schlußfolgerungen . . . . .	334
Summary . . . . .	337
Literatur . . . . .	338

**Zusammenfassung**

Es wird auf die Schwierigkeiten und Fehlerquellen hingewiesen, die sich bei der Untersuchung der geochemischen Verteilungsgesetze der Alkalien im tiefen Grundgebirge ergeben. Die Hauptschwierigkeit liegt bei der Probenahme. An Hand von Beispielen wird gezeigt, daß die Streubreite vieler metamorpher Gesteine bei weitem größer ist als zur Bestimmung von Unterschieden der Gruppenmittel für die betreffende Probenzahl zulässig. Die Probenahme muß auf Grund der ermittelten Streuung nach statistischen Gesichtspunkten erfolgen. Die Berechnung von Zu- und Wegfuhren unter Benutzung verschiedener Konstantwerte wird diskutiert.

An einigen Beispielen, die repräsentativ für ihre Gruppe stehen, wird gezeigt, daß die geochemisch konservative Metamorphose fest  $\rightarrow$  fest keine oder nur interne Alkaliverschiebungen bewirkt. Großräumige Alkalimigrationen treten erst ein, wenn mobile Phasen auftreten, und zwar  $H_2O$ -reiche Lösungen im höheren, und  $H_2O$ -haltige anatektische Schmelzen im tieferen Grundgebirge. Durch Differentiation werden zunächst K-, später Na-reiche Restlösungen gebildet, die das Muttergestein selbst, das Nebengestein und auf längeren Migrationswegen auch entfernte, höher liegende Erdrindenteile alkalisieren können.

Die Ursache für den relativ hohen Alkaligehalt im tiefen Grundgebirge wird diskutiert und angenommen, daß dieser Alkaligehalt bei der Erstbildung entstanden ist (alkalireiche Sedimente, saurer Vulkanismus). Die gegenwärtige Alkaliverteilung wird als fixiertes Ungleichgewicht sehr verschiedener geochemischer Prozesse gedeutet. Die „Na-Lücke“ der metamorphen Gesteine wird durch das Zusammenwirken von geochemisch konservativem mit geochemisch mobilem Alkali erklärt.

Die Alkalien gehören — neben  $H_2O$  — zu den mobilsten Bestandteilen der Erdrinde. Sie sind daher besonders charakteristisch für die Stoffbewegungen und können bei der Untersuchung des Stoffhaushalts als repräsentativ gelten für die *geochemische Mobilität der Erdrinde*.

Wie die umfangreiche Literatur zu dieser Frage zeigt, bestehen hier erhebliche Auffassungsunterschiede, und zwar nicht nur in Einzelheiten, sondern in den Grundlagen. Sie entwickelten sich vor allem aus der Diskussion um das Granitproblem. Durch die Granitisationstheorien (im engeren Sinne) ergab sich

auch in vielen geochemischen Fragen eine Neuorientierung: Die Annahme von „Fronten“ diffundierender Ionen und ihrer Fixierung in bestimmten pT-Bereichen ließ die Aufgabe lohnend erscheinen, typische Gesteinsassoziationen darauf zu untersuchen, wie weit *Migrationsgesetze der Elemente* erkennbar werden. Solche Arbeiten liegen inzwischen zahlreich vor (BUGGE 1945, LAPADU-HARGUES 1945, REYNOLDS 1946, KORZHINSKY 1948, CHAO 1951, HIGAZY 1952, HIETANEN 1954, SHAW 1956, LEBEDEV 1957, ENGEL u. ENGEL 1958, DE SITTER u. ZWART 1959, v. D. PLAS 1959).

Überblickt man diese Arbeiten zur Ermittlung geochemischer Verteilungsgesetze, so ist das Ergebnis recht heterogen. Die von den Autoren aufgestellten *Mobilitätsreihen* der Elemente weichen in wesentlichen Punkten voneinander ab oder widersprechen sich sogar. Das ist wohl nur zum Teil auf Unterschiede in der Analysetechnik zurückzuführen. Offenbar sind bei den einzelnen Autoren *verschiedene Prozesse* erfaßt worden, die aus kompliziert ineinandergreifenden Einzelvorgängen zusammengesetzt sind und je nach Überwiegen des einen oder anderen in abweichenden oder gar entgegengesetzten Richtungen verlaufen können.

Um Widersprüche auszuschalten, muß man daher zunächst auf diese *Einzelvorgänge* zurückgehen, um sie später vorsichtig zu komplexen Vorgängen zusammenzufügen. Das ist einerseits möglich durch Erfassung des *Kleinbereichs*, d.h. der Reaktionen am Einzelmineral. Es ist weiterhin möglich durch *summarische* Erfassung dieser Reaktionen an sicher (oder weitgehend) *einaktigen Vorgängen* bei hierfür ausgewählten Gesteinsproben. Es ist dagegen nicht oder kaum möglich bei kompliziert entstandenen Gesteinen ohne Erfassung der Mineralreaktionen, d.h. ohne intensive petrographische Vorarbeit. Die fast immer vorhandene *Mehraktigkeit der Gesteinsbildung* setzt einer Deutung solcher Analysendaten (oder gar Spurenanalysen!) zumeist kaum überwindbare Schwierigkeiten entgegen.

### Probenahme

Der wichtigste und für diese Schwierigkeiten wohl entscheidende Unsicherheitsfaktor liegt also in der Probenahme. An sich ist die Forderung nach *statistischer* Erfassung der Proben, sowohl nach ihrer Zahl als auch nach der Art ihrer Entnahme, theoretisch völlig klar. Praktisch ist es aber durchaus nicht leicht, diese Vorschriften einzuhalten, wenn nicht besondere Aufschlußverhältnisse (Steinbruch, Grube) das ausdrücklich ermöglichen. Im Gelände dagegen werden allein durch die unterschiedlichen Verwitterungsverhältnisse der verschiedenen Gesteinsvarianten (oft sogar unerkannt) *Selektionen* bei der Probenwahl vorkommen, die das Gesamtbild entscheidend (weil einsinnig) verschieben können.

Die *Schwierigkeiten, in jeder Hinsicht repräsentative Proben zu bekommen*, sind jedem Probennehmer bekannt. Das gilt vor allem für stark *heterogene Gesteine*. Bei beschränkten Aufschlußverhältnissen ist die Form, Größe und Verteilung der Heterogenitäten schwer abzuschätzen, und die Auswahl eines „typischen“ Stücks daher durch subjektive Einflüsse gefährdet.

Vielfach werden bei geochemischen Untersuchungen „*progressive Reihen*“ aufgestellt, wobei die Proben auf Grund von aufeinanderfolgenden Umwandlungsstadien genommen werden. Diese Voraussetzung ist aber schwer erfüllbar, da



die Umwandlung im allgemeinen selektiv erfolgt, und daher die Relikte zumeist eine (wenn auch nur geringfügig) andere Ausgangs-Zusammensetzung haben als die umgewandelten Gesteine. So ist häufig eine Progression *nur für zwei direkt aufeinanderfolgende Stadien* an örtlich benachbarten Gesteinsverbänden mit Sicherheit abzuleiten, z. B. durch Verfolgung eines stratigraphischen Horizonts usw. Daraus ergeben sich für eine *mehrkartige Entwicklung* von vornherein Unsicherheitsfaktoren, die in das Endergebnis eingehen.

Betrachtet man alle diese Schwierigkeiten, so muß man leider zugeben, daß die *Aufstellung einer allgemeinen Alkali-Bilanz heute noch erhebliche Lücken hat*. In diesem Sinne sind auch die folgenden Ausführungen zu verstehen. Es handelt sich nur um *Teile aus der Gesamtentwicklung*, die durch einige mehr oder weniger fundierte Arbeitshypothesen vorläufig miteinander verbunden werden.

### Darstellung der Analysenwerte

Dieses Gebiet ist in letzter Zeit viel diskutiert worden (KÖHLER u. RAAZ 1951, SIMPSON 1954, WENK 1954, NAKOWNIK 1958, BARTH 1959, BURRI 1959). Für den vorliegenden Sachverhalt ist dabei folgendes von Interesse: Es ist zunächst einmal festzulegen, ob man sich mit Relativangaben der Veränderungen des Alkaligehalts begnügen will, oder ob absolute Angaben über den Verschiebungsbetrag und Verschiebungssinn erwünscht sind. Letzteres ist naturgemäß nur möglich durch Annahme eines Fixwertes, auf den die Relativwerte bezogen werden. Die Schwierigkeiten bestehen nun darin, einen solchen Fixwert zu finden. Verschiedene Möglichkeiten sind grundsätzlich vorhanden und in vielen Fällen auch angewandt worden.

Die einfachste Annahme einer Gewichtskonstanz ist wohl nur in den seltensten Fällen gegeben. Sie wird daher auch in keinem modernen Verfahren benutzt. Anders steht es mit der Volumenkonstanz. Es ist allgemeine Auffassung, daß bei vielen, insbesondere metasomatischen Prozessen, eine Volumenkonstanz in erster Annäherung anzunehmen ist. Das mag für Verdrängungen unter Pseudomorphosierung der betreffenden Altbestands-Mineralen der Fall sein. Bei den hier betrachteten Metasomatosen (Granitisation, Feldspatitisation) aber ist das sehr zweifelhaft. Die sogenannten „unverstellten Abbildungen älterer Nebengesteinsstrukturen“ sind zwar in der Hauptsache präkristalline, aber *während der Mobilisation* offenbar kräftig bewegte Gefügeformen, die als Beweis für Volumenkonstanz kaum angeführt werden können. Bei der Normalmetamorphose fest → fest ist es zumindest fraglich, wie weit Volumenkonstanz vorlag, da Pseudomorphosen im allgemeinen nur bei wenigen Mineralen beobachtet werden.

Von T. BARTH (1955) stammt der Hinweis, daß auf Grund kristallchemischer Überlegungen die Annahme einer konstanten Zahl von O-Atomen bei Verdrängungsvorgängen der Wirklichkeit sehr nahekommen dürfte (Berechnung auf Grund der Barthschen Einheitszelle von 160 O-Atomen). Von ESKOLA (1954) wurde dieser Vorschlag dann etwas modifiziert und eine Berechnungsart nach Kationenprozent vorgeschlagen, die sich inzwischen weitgehend eingebürgert hat.

POLDERVAART (1953) zeigte eine ähnliche Variante, bei der von einer konstanten Zahl von (Si, Al) O<sub>4</sub>-Tetraedern ausgegangen wird. Alle diese Vorschläge sind zweifellos für eine ganze Reihe von Verdrängungsvorgängen direkt anwendbar, für viele andere geben sie in mehr oder weniger großer Annäherung das am



meisten zutreffende Bild des Vorgangs. Sie setzen jedoch *Gesamtanalysen* voraus, die für *größere* Analysenreihen, deren Proben nach den obengenannten Prinzipien gesammelt worden sind, bisher noch nicht vorliegen. Anfänge sind gemacht; sie werden erleichtert durch die weitere Entwicklung von gesteinsanalytischen Schnellverfahren.

Im folgenden werden nur *Teilanalysen der Alkalien* (Na und K) vorgelegt. Ihre Darstellung erfolgt daher in Gew.-%. Da nur Relationen der Alkalien untereinander, bzw. zu einem dritten Element angegeben werden, ist diese Art der Darstellung durchaus hinreichend und korrekt. Als drittes Element, auf das die Veränderungen der Alkalien bezogen werden, bietet sich Al an, das bei den meisten geochemischen Prozessen offenbar relativ unbeweglich ist, so daß die Relationen Na/Al und K/Al zugleich angenähert Zu- und Wegfahren der Alkalien darstellen. An sich ist dabei nicht notwendig, daß das Bezugselement streng unbeweglich bleibt; es ist vielmehr nur vorauszusetzen, daß die „mittlere Weglänge“ seiner Migrationen nicht größer ist als die Abmessungen des durch die Probenahme bedingten Untersuchungsraumes. Leider gilt aber selbst diese erweiterte Voraussetzung nicht für alle geochemischen Prozesse. Insbesondere in der Epizone scheint Al unter gewissen Umständen migrationsfähig zu sein. Das gilt in noch erhöhtem Maße für andere Elemente, die für manche Prozesse als  $\pm$  immobil angenommen werden können (Ti, P, Mg + Fe, Ca), jedoch unter anderen Bedingungen durchaus mobil sind. Nach Ansicht des Verfassers gibt es *kein Element*, das bei *allen* Prozessen der Metamorphose absolut immobil bleibt und daher unbeschränkt als Bezugselement dienen könnte.

Wird nur *ein* Element zu- oder weggeführt, so variieren die anderen, nicht-mobilen Elemente invers. Dann ist es möglich, an Hand der Variation von Elementen oder Elementgruppen die Zu- oder Wegfuhr eines Elements zu errechnen (CHAYES 1948).

Solange das aber nicht nachgewiesen ist, kann naturgemäß nur von *Anreicherung* oder *Verarmung* einer Komponente gesprochen werden. Diese Bezeichnungen sind aber völlig ausreichend, wenn dafür versucht wird, durch *Erfassung aller an der Reaktion beteiligter* (und vielfach noch in der Umgebung petrographisch nachweisbarer) *Gesteinskomponenten den Kreis der Stoffmigration zu schließen*. So kann z.B. die *Sonderung* eines vorher homogenen Gesteinskörpers in zwei oder mehrere Gesteinsteile rechnerisch quantitativ wieder rückgängig gemacht werden, wenn man die Gesteinskomponenten nach *Zusammensetzung und Mengenanteil* erfaßt. Dabei können auch *einzelne Elemente* (z.B. die Alkalien) bestimmt und auf ihren Stoffhaushalt geprüft werden. Das ist im folgenden versucht worden.

#### Alkaliverteilung in einem Granitpluton

An den Anfang wurde ein relativ einfaches Beispiel gesetzt, bei dem die Probenzahl sehr groß gewählt worden ist. Es ist der Malsburger Granitpluton im südlichen Schwarzwald. Die quantitativ-petrographische Bearbeitung wurde von G. REIN (1955, 1960) vorgenommen. Die geochemische Untersuchung erfolgte an Hand von 131 Proben (zu je etwa 3–5 kg Gesteinsmaterial) nach der flammenphotometrischen Methode (HClO<sub>4</sub>-Aufschluß, Beckman-Spektralphotometer<sup>1</sup>).

<sup>1</sup> Das Gerät wurde als Sachbeihilfe von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt, wofür ich der DFG herzlich danke.

Abb. 1 gibt die Verteilung des K (dargestellt als Gew.-%  $K_2O$ ), Abb. 2 diejenige des Na wieder. Wie die beiden Abbildungen erkennen lassen, überwiegt Na im Kern-  
 teil des Plutons, im Randteil dagegen K. Diese *K-Anreicherung* in den kontakt-  
 nahen Plutonteilen ist in Abb. 1 vor allem im NW- und SSO-Teil des Plutons zu  
 erkennen. Sie ist nach REIN auf eine erhöhte *Kalifeldspatbildung* zurückzuführen.

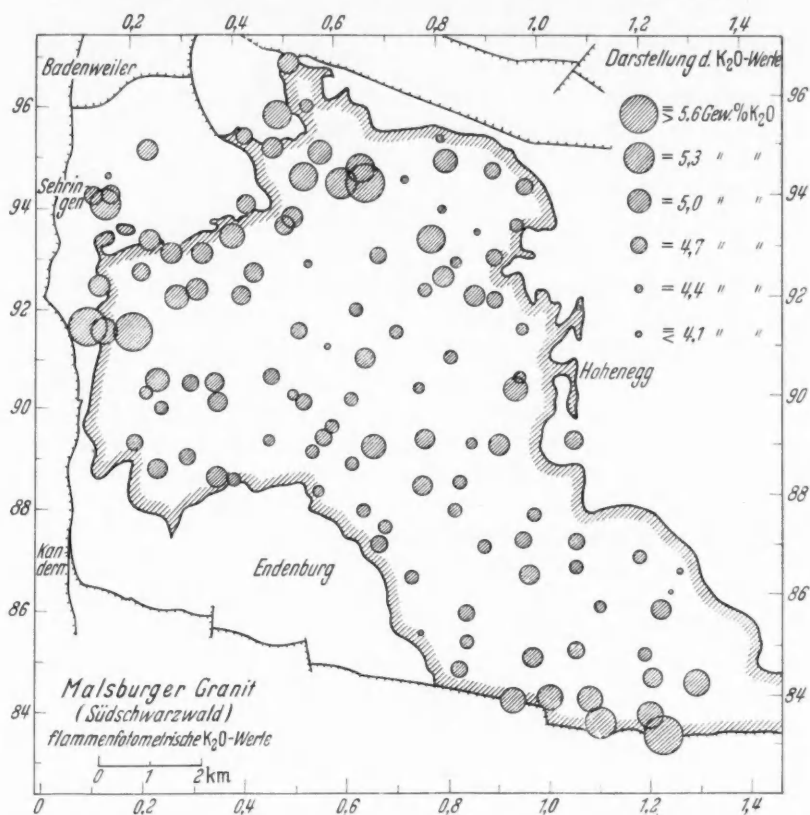


Abb. 1. Verteilung des  $K_2O$ -Gehaltes im Malsburger Granit (Südschwarzwald) an Hand von 131 Proben (zu je 3—5 kg). K-Anreicherung am Plutonrand (im NW und SSO) durch Kalifeldspat-Blastese. Die Gegensätze zwischen Plutonen und -rand sind durch die Art der Darstellung (nur Werte  $> 4,1$  %  $K_2O$ ) hervorgehoben

Diese Kalifeldspat-Blastese erfolgte unter Verdrängung von Plagioklas. Dementsprechend verringert sich der Na-Gehalt des Gesteins, wie in Abb. 2 deutlich für den NW- und SSO-Teil des Plutons zu erkennen ist. Nähere Einzelheiten des Alkalihaushalts werden in einer Spezialarbeit (MEHNERT u. WILLGALLIS 1960) gebracht.

Als *Ergebnis* dieser Untersuchungen kann für das vorliegende Problem folgendes festgehalten werden: Die *Heterogenität* eines scheinbar einheitlichen Granitplutons ist beträchtlich. Durch eine oder wenige Analysen ist eine repräsentative Erfassung des Gesteinschemismus sehr in Frage gestellt. Man sollte also vorsichtig sein bei Verwendung von nur *einer* — auch noch so genauen — Analyse für petrochemische Betrachtungen!

K und Na variieren entgegengesetzt. Ihre Zusammenfassung zu „alk“ oder entsprechenden Werten ist daher nicht sehr sinnvoll, weil dadurch der Tatbestand verschleiert wird. Das gilt für viele Beispiele, wo die Reaktion Plagioklas  $\rightleftharpoons$  Kalifeldspat eine Rolle spielt. Es ist also grundsätzlich eine *getrennte Behandlung der Alkalien* vorzunehmen.

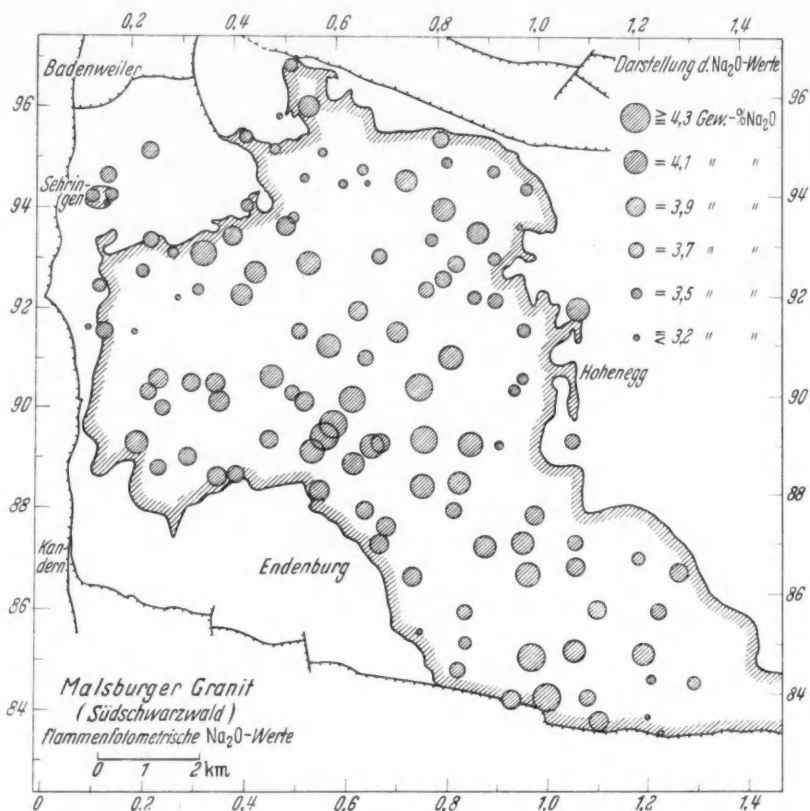


Abb. 2. Verteilung des Na<sub>2</sub>O-Gehalts im Malsburger Granit. Gleiche Proben wie Abb. 1. Na-Verarmung am Plutonrand durch Verdrängung Plagioklas  $\rightarrow$  Kalifeldspat (nur Werte  $> 3,2$  % Na<sub>2</sub>O)

Die Verteilung des K zeigt eine interessante Besonderheit: Es ist im nord-westlichen Plutonteil nicht nur innerhalb des Plutons selbst, sondern auch in seiner unmittelbaren Nachbarschaft (Blauen-Granit) angereichert. Um das augenfällig darzustellen, wurden einige Proben im NW außerhalb des Plutons mitanalysiert. Hier hat die Kalifeldspatisierung also auch das Nebengestein ergriffen.

#### Granitisation durch Kalifeldspat-Blastese

Einen markanten Fall solcher *Feldspatisierung im Nebengestein* gibt Abb. 3 wieder. Es handelt sich um die Darstellung einer Gesteinsserie aus einem Profil längs der Straße Todtnau-Geschwend im südlichen Schwarzwald, wo Devon-schiefer in Kontakt stehen zum „Randgranit“. Das Profil ist neuerdings durch Straßenbau ganz ausgezeichnet aufgeschlossen. Die Devonschiefer haben wegen

ihrer grauackartigen Zusammensetzung einen relativ hohen Na-Gehalt. Durch zunehmende Führung von Kalifeldspat gehen sie lückenlos in granit-ähnliche *Kalifeldspat-Blastite* über mit Blasten von 2–3 cm Größe. Diese stellen die Randfazies des nördlich anschließenden Randgranits dar, der, wie das Diagramm zeigt, einen sehr ähnlichen K-Na-Gehalt hat wie die Blastite. Es ist mit

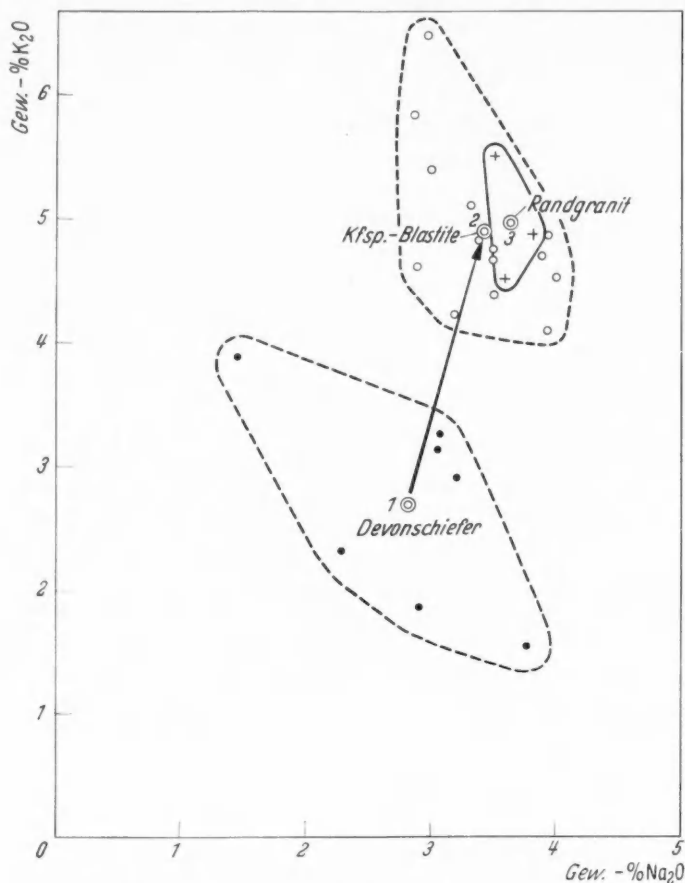


Abb. 3. Kalifeldspatisierung von Devonschiefer (Mittelwert 1). Die Kalifeldspat-Blastite (2) werden zunehmend granitähnlicher und gehen kontinuierlich in den Randgranit (3) über.  
Profil an der Straße Todtnau-Geschwend, südlicher Schwarzwald

Sicherheit anzunehmen, daß die K-Anreicherung vom Randgranit ausgeht, denn der Granitkontakt ist stets durch diese Zone erhöhten K-Gehalts charakterisiert (HOENES 1948).

Abb. 4 zeigt einen etwas anderen Fall von progressiver K-Anreicherung im Bereich eines Granitplutons. Es handelt sich um einen Ausläufer des Triberger Plutons im mittleren Schwarzwald (Übelbachtal), der durch eine Besonderheit ausgezeichnet ist, nämlich durch eine ausgeprägte syenitische Randfazies. Die petrographische Untersuchung dieser Gesteinsgruppe (MEHNERT u. LANGERFELDT 1960) ergab im Prinzip folgende Entwicklung: Die ältesten Gesteine sind Paragneise verschiedener Zusammensetzung (Kreise). Die „Syenite“ stellen

(mobilisierte) Umwandlungsprodukte dieser Gneise dar, und zwar in folgender Weise: Sie beginnen mit quarzdioritischer Zusammensetzung (entsprechend der Zusammensetzung der Paragneise); durch *Blastese von Kalifeldspat* wird dieses quarzdioritische Gestein nachträglich noch einmal verändert bis zu *syenitischer* Zusammensetzung. Die *K-Anreicherung* dieser verschiedenen Gesteinsarten und

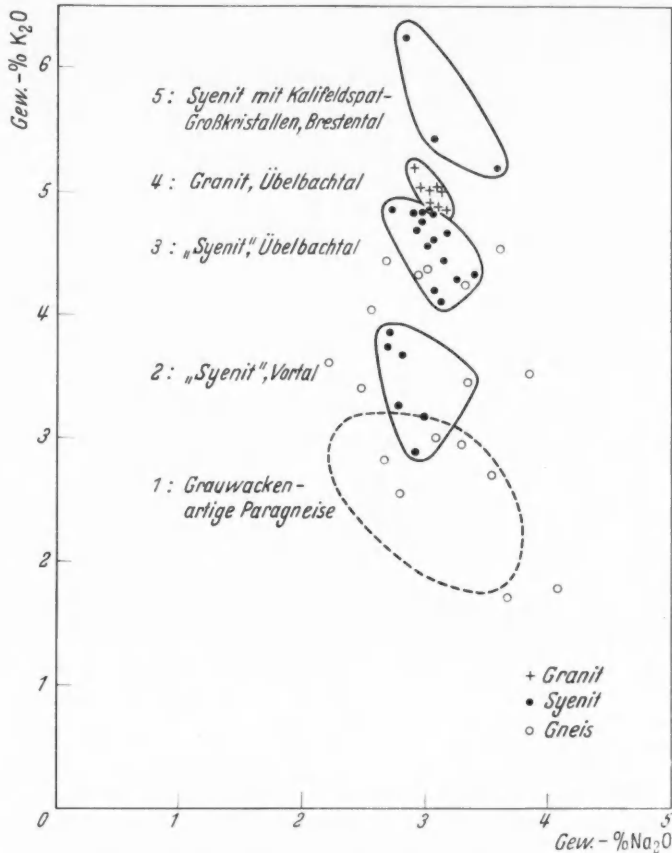


Abb. 4. K-Anreicherung bei der „Syenit“-Bildung aus grauwackenartigen Paragneisen (1). Die Gneise nehmen Kalifeldspat auf (Kreise). Durch hochtemperierte Mobilisation entstehen Biotit-Quarzsdiorite (2: „Syenite“, Vortal), die zunehmend kalifeldspatreicher werden (3: „Syenite“, Übelbachtal). Durch überwiegende Kalifeldspat-Blastese entstehen echte Syenite (5: Brestental). Die Kalifeldspatbildung geht vermutlich von den pegmatitischen Differentiaten des Triberger Granits aus (4). Alle Vorkommen: Umgebung von Wolfach, Mittlerer Schwarzwald

ihrer Umwandlungsprodukte wird durch die Lage der Felder klar wiedergegeben. Interessant ist nun, daß der K-Gehalt des Granits (Kreuze) noch übertroffen wird durch den K-Gehalt von syenitischen Gesteinen, die offenbar durch Kalifeldspat-Blastese extrem weit verändert worden sind. Man sieht daraus, daß die K-Anreicherung *nicht durch einfachen Stoffaustausch* zwischen Granit und Gneis erklärt werden kann. Offensichtlich handelt es sich um die Wirkung K-reicher Differentiate des Granits, die auch den Granit selbst noch verändert haben.

Ein sehr überzeugendes Beispiel aus der Literatur gibt Abb. 5 wieder (nach HÄRME 1958 und HÄRME u. LAITALA 1955). Es handelt sich um „Granitisations-

produkte“ von Quarzdioriten, Trondhjemiten, Granodioriten, Oligoklasgraniten (1—7) und Gabbros (8). Die K-Anreicherung beruht im wesentlichen auf einer Umwandlung von Plagioklas in Kalifeldspat (Mikroklin) und von Amphibol in Biotit. Der Al-Gehalt bleibt dabei ungefähr konstant. Er kann daher als Bezugswert zur Darstellung von Zu- und Wegfuhr der Alkalien dienen. Man erkennt

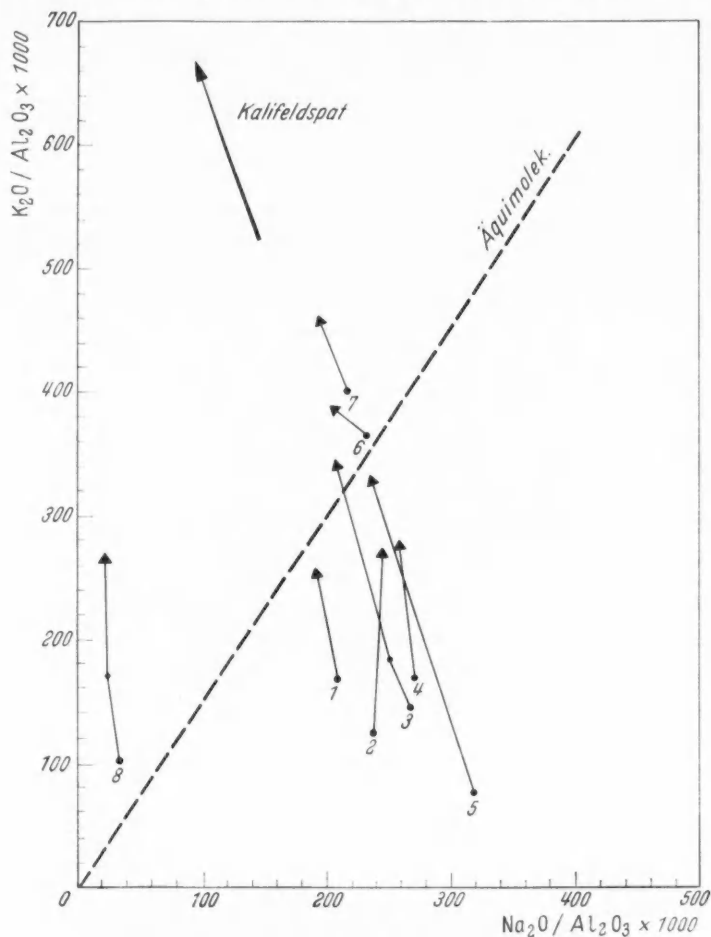


Abb. 5. Granitisation durch Kalifeldspatbildung in finnischen Gesteinen nach HÄRME (1958) und HÄRME u. LAITALA (1955). Ausgangsgesteine (Punkte) → Endprodukte (Dreiecke). Granitisation folgender Ausgangsgesteine: Quarzdiorit (1), Granodiorit (2), Oligoklasgranit (3 und 4), Trondhemit (5—7), Gabbro (8)

aus Abb. 5 eine Wegfuhr von Na und eine Zufuhr von K, wobei von einigen Proben die Richtung auf den Kalifeldspatpol deutlich angestrebt wird.

#### Alkalihaushalt bei progressiver Metamorphose

In den voranstehenden Beispielen wurde gezeigt, daß eine K-Anreicherung im Zusammenhang mit granitischen Magmen als sicher erwiesen gelten kann. Eine Na-Anreicherung war in diesen Fällen nicht oder kaum zu beobachten, vielmehr war zum Teil sogar eine Verarmung an Na festzustellen. Das ist des-



halb von Bedeutung, weil vielfach die hier geschilderten Granitisationsvorgänge als *Endphase einer progressiven Regionalmetamorphose* aufgefaßt werden.

Über die geochemische Entwicklung während einer solchen Metamorphose liegen bereits viele Untersuchungen vor (s. S. 319). Ohne auf die vielen Einzelergebnisse hier eingehen zu können, sei bezüglich der Alkalien folgendes festgehalten: Unter Annahme eines tonigen Ausgangsmaterials wird im allgemeinen der K-Gehalt der metamorphen Stufen als  $\pm$  gleichmäßig hoch gefunden (etwa 3–4 Gew.-%  $K_2O$ ). Der Na-Gehalt liegt jedoch bei tonigen Sedimenten bekanntlich im Durchschnitt sehr niedrig (etwa 1–2 Gew.-%  $Na_2O$ ). Es ist nun eine weit verbreitete Auffassung, daß der Na-Gehalt im Verlauf der Metamorphose kontinuierlich ansteigt, bis er in den höchsten Stufen (einschließlich „Granitisation“) den errechneten Durchschnittswert der Magmatite erreicht (3,4%  $K_2O$ ; 3,5%  $Na_2O$ ). Nach dieser Auffassung erfolgt also *während der Metamorphose eine Na-Zufuhr*.

Es soll im folgenden versucht werden zu zeigen, daß auch eine *andere Möglichkeit* der Interpretation besteht.

Hierzu werden in Abb. 6 zwei Gruppen von niedrigtemperierten Umwandlungsstufen toniger Gesteine vorgelegt, und zwar Serizit-Chlorit-Schiefer (Phyllite) und Muskowit-Biotit-Schiefer (Glimmerschiefer) aus den Westalpen

(nach NIGGLI-QUERVAIN-WINTERHALTER). Es ist zunächst einmal ein *großer Streubereich* des Alkaligehalts festzustellen. Dieser Streubereich wird naturgemäß noch größer, wenn die natürliche Heterogenität sedimentärer Gesteine im Kleinbereich (z.B. Wechsellagerung) berücksichtigt wird.

Eine *Mittelwertbildung* ist bei solchen Gesteinen sehr erschwert. Das gilt auch für Großproben oder Schlitzproben über eine sedimentäre Wechsellagerung

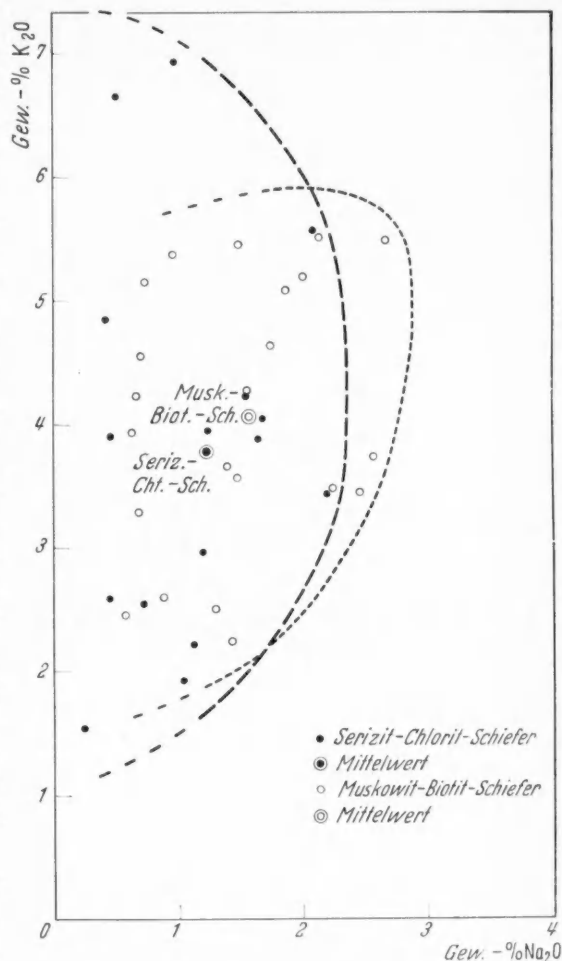


Abb. 6. Vergleich der Alkaligehalte von Serizit-Chlorit-Schiefern (Punkte mit Mittelwert) mit Muskowit-Biotit-Schiefern (Kreise mit Mittelwert) aus den Westalpen (nach NIGGLI, QUERVAIN u. WINTERHALTER, Chem. d. Schweizer Gest. 1930)

hinweg. Es bleiben vielfach noch unerkannte großräumige fazielle Änderungen bestehen, die in den Mittelwert mit eingehen.

Will man bei so stark streuenden Analysenwerten die Mittelwerte von zwei oder mehreren Analysenreichen (hier Phyllite und Glimmerschiefer) miteinander vergleichen, so ist besondere Vorsicht geboten. Bekanntlich kann man mit statistischen Mitteln bestimmen, ob der Unterschied der Mittelwerte auf Grund der gegebenen Analysenzahl und der Streuung der Analysen um den Mittelwert mit einer zu wählenden statistischen Sicherheit (meist 95%) nachweisbar ist oder nicht. Ist das letztere der Fall, so ist damit zunächst nur nachgewiesen, daß eine Aussage über die Differenz der Mittelwerte nicht möglich ist, da ihr scheinbarer Unterschied noch im Bereich des Zufälligen liegt.

Das gilt z. B. für Abb. 6. Die Einzelwerte zeigen eine so starke Streuung, daß eine Unterscheidung der Mittelwerte von Serizit-Chlorit-Schiefern (Phylliten) und Muskowit-Biotit-Schiefern (Glimmerschiefern) auf Grund dieser Daten nicht möglich ist (Prüfgröße  $t_x < t_{95}$ ). Der Unterschied *kann* also zufällig sein. Um hierüber eine Aussage treffen zu können, müßte die Probenzahl erhöht werden (Tabelle).

Tabelle

Bezeichnung	Anzahl der Analysen	Mittelwert $\bar{x}$	Standardabweichung $s$	Vertrauensbereich des Mittelwerts $s_{\bar{x}}$	Standardabweichung der Differenz $s_d$	Prüfgröße $t_x^*$
<b>K<sub>2</sub>O:</b>						
Serizit-Chlorit-Schiefer . . . . .	16	3,78	1,59	0,40	1,30	0,66
Muskowit-Biotit-Schiefer . . . . .	23	4,06	1,06	0,22		
<b>Na<sub>2</sub>O:</b>						
Serizit-Chlorit-Schiefer . . . . .	16	1,22	0,53	0,13	0,73	1,47
Muskowit-Biotit-Schiefer . . . . .	23	1,57	0,85	0,18		

\* Für 95% statistische Sicherheit und 37 Freiheitsgrade ist  $t_{95} = 2,03$ .

Eine Alkali-Anreicherung bei der Umwandlung der Serizit-Chlorit-Schiefer in Muskowit-Biotit-Schiefer ist also auf Grund dieser 78 Analysendaten nicht feststellbar.

Eine sehr vollständige Reihe von Analysendaten pelitischer Gesteine bei progressiver Metamorphose ist in Abb. 7 dargestellt. Sie entstammt der auf sorgfältiger petrographischer Vorarbeit beruhenden geochemischen Untersuchung von genetisch zusammenhängenden metamorphen Gesteinsverbänden aus den Zentral-Pyrenäen von DE SITTER u. ZWART (1959). Das Ausgangsmaterial besteht aus Phylliten kambro-ordovicischen Alters (6 Analysen zu je 10 Proben). Sie gehen kontinuierlich in Biotit-Muskowit-Schiefer über (17 Analysen). Die Streuung dieser Werte ist derartig, daß der Unterschied im K-Gehalt der Glimmerschiefer gegenüber den Phylliten gerade noch als reell anzusprechen ist ( $t_x = 2,2$ ;  $t_{95} = 2,1$ ). Ein Unterschied im Na-Gehalt ist dagegen praktisch nicht festzustellen. Als nächst höher gradierte Gruppe erscheinen Sillimanitgneise (10 Analysen) mit lagigen Quarz-Feldspat-Metatekten. Ihr Alkaligehalt unterscheidet sich nur unbedeutend von dem der Glimmerschiefer. Eine deutliche Na-Anreicherung bei geringfügiger K-Erniedrigung stellt sich erst in der nächsten Gruppe ein, die sich aus der vorigen entwickelt: es handelt sich um schlierige bis nebulitische Biotit-Quarzdiorite (16 Analysen). Diese Entwicklung wird noch fortgesetzt durch die Gruppe der Granodiorite (9 Analysen).

Die ganze Abfolge ist offenbar typisch für die petrochemische Entwicklung bei progressiver Metamorphose. Sie zeigt, daß während der Metamorphose  $\text{Phyllit} \rightarrow \text{Glimmerschiefer} \rightarrow \text{Sillimanitgneis}$  keine wesentliche Alkaliveränderung eintritt. Eine Na-Erhöhung ist also entgegen der auf S. 327 geschilderten Auffassung nicht zu erkennen.

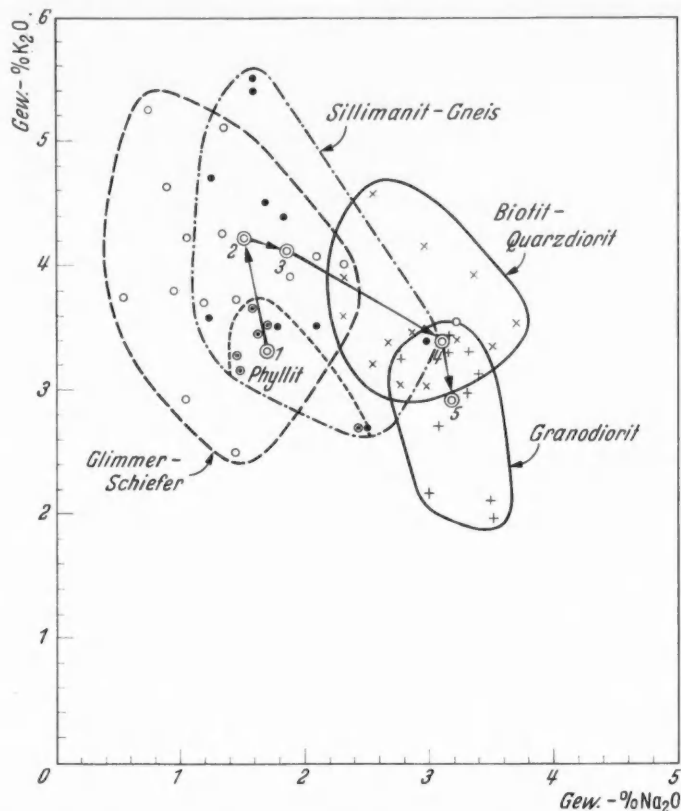


Abb. 7. Verhalten der Alkalien bei progressiver Metamorphose nach DE SITTER u. ZWART (1959) in den Zentral-Pyrenäen. Phyllite (Mittelwert 1), Glimmerschiefer (2) und Sillimanitgneise (3) bilden eine kontinuierliche Reihe progressiver Metamorphose. Die Sillimanitgneise haben pegmatoide Mobilisate, die bei gesteigerten  $p$ -Bedingungen in biotit-quarzdioritische Mobilisate (4) und deren granodioritische Differentiationsprodukte (5) übergehen

Diese Art der Metamorphose kann man also bezüglich des Alkaligehalts als *konservativ* bezeichnen. Die Tendenz ändert sich erst, wenn größere Gesteinsteile oder das ganze Gestein *geochemisch mobilisiert* werden. Die schlierigen Quarzdiorite stellen nach dem petrographischen Befund zweifellos *diaktische Mobilisate* dar. Hier tritt die erste deutliche Na-Anreicherung ein, und zwar durch reichliche Bildung intermediärer Plagioklase. In den Granodioriten geht die Entwicklung weiter. Sie sind bereits deutlich intrusiv gegenüber ihrer Umgebung und haben die in den Quarzdioriten noch auftretenden Schollen assimiliert.

Als *Ergebnis* dieser Analysenserie kann also festgehalten werden, daß die Na-Anreicherung während der Metamorphose *nicht kontinuierlich* erfolgt, sondern *sprunghaft*. Während der „konservativen“ Metamorphose (fest  $\rightarrow$  fest, d.h.

ohne wesentliche Beteiligung flüssiger Phase) war der Na-Gehalt stabil. Das bedeutet naturgemäß nicht, daß interne Na-Umlagerungen ausgeschlossen sind; es bedeutet vielmehr, daß diese Umlagerungen *innerhalb des durch die Probenahme bedingten Gesteinsraumes* vor sich gegangen sein müssen.

Durch Entwicklung einer (vermutlich flüssigen) mobilen Phase wird dieser Bereich deutlich *überschritten*. Das Na ist in dieser Phase mobil und reichert sich offensichtlich in ihr an. Es ist sehr bemerkenswert, daß die Anreicherung *nicht mit dem ersten Erscheinen mobiler Gesteinsteile zusammenfällt* (Quarz-Feldspat-Metatekte in den Sillimanitgneisen), da hier der Migrationsbereich noch innerhalb des Probenraumes liegt (wenige cm bis dm). Die *Na-Anreicherung tritt erst ein, wenn der Migrationsbereich der Gesteinskomponenten („freie Weglänge“) diesen Bereich deutlich übersteigt* (m-Bereich und darüber).

Der *Sprung in der Na-Anreicherung* liegt also bezeichnenderweise nicht beim Übergang von der Metamorphose fest/fest zur Mobilisation und Absonderung flüssiger Gesteinsteile, sondern an der Stelle, wo diese flüssigen Gesteinsteile so migrationsfähig werden, daß sie geochemisch großräumig in Erscheinung treten.

Das ist aber auch im Bereich der konservativen Metamorphose (fest → fest) möglich bei Anwesenheit migrierender Na-haltiger oder -reicher wäßriger Lösungen. Solche Lösungen sind vermutlich die Ursache der im epizonalen Bereich weit verbreiteten Albitisierungen. Sie sollen später (S. 334) behandelt werden. Durch sie wird der Na-Sprung unter Umständen vorverlegt oder verwischt. Das ist wohl die Ursache für die zum Teil sehr verschiedenartigen Ergebnisse geochemischer Untersuchungen des Alkalihaushalts, die naturgemäß vor allem dann schwierig werden, wenn K-Anreicherungen durch K-Feldspatisierung (S. 324) hinzukommen und das Bild verwirren. In diesen Fällen müssen zunächst die *geochemischen Einzelprozesse möglichst rein* erfaßt werden.

### Na-Gehalt der Para-Biotit-Plagioklas-Gneise

Als Beweis für die angeblich kontinuierliche Zunahme des Na-Gehaltes während der Metamorphose dient für viele Autoren die Gruppe der weit verbreiteten Para-Biotit-Oligoklas-Gneise. Ihr Na-Gehalt (etwa 3–4 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) ist tatsächlich deutlich höher als derjenige pelitischer Sedimente und ihrer niedriggradigten Umwandlungsprodukte. Das gilt auch dann, wenn keinerlei Mobilisationen im Sinne der voranstehenden Ausführungen erkennbar sind. Sie sind also offenbar primär feldspatreich!

Ein gutes Beispiel dieser Art stellen die Biotitgneise der Abb. 8 dar (K. SCHMIDT 1959). Die sogenannten „Dichten Gneise“ des Erzgebirges haben bereits primär einen hohen Na-Gehalt (3–4 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) bei einem mittleren K-Gehalt (2–4 Gew.-%  $\text{K}_2\text{O}$ ). Sie entstammen feinkörnigen bis dichten Grauwacken, zum Teil Konglomeraten mit reichlich granitischen und porphyrischen Komponenten, und sind charakterisiert durch einen relativ hohen Gehalt an detritischem Plagioklas. Ihr hoher Na-Gehalt ist also bedingt durch ihre Entstehung aus wenig transportierten und chemisch aufbereiteten Sedimenten.

Es ist nun erstaunlich zu sehen, wie wenig sich diese Zusammensetzung ändert, wenn sie durch mehrere metamorphe Phasen zu Biotit-Feldspat-Gneisen umgewandelt werden = „Obere Freiburger Gneise“. Sogar ein Teil der Analysen

der „Unteren Freiburger Gneise“ fallen noch hierher, obwohl diese mit großer Sicherheit stärkere Mobilisationen erfahren haben.

Diese Erklärung einer Entstehung aus Grauwacken oder Grauwackenschiefern, Arkosen usw. gilt meines Erachtens für viele Biotitgneise. Abb. 9 zeigt noch einmal die Alkaliverteilung in einem Sammeldiagramm für 414 Tonschiefer und Phyllite und für über 200 Glimmerschiefer. Man erkennt wieder die nahe

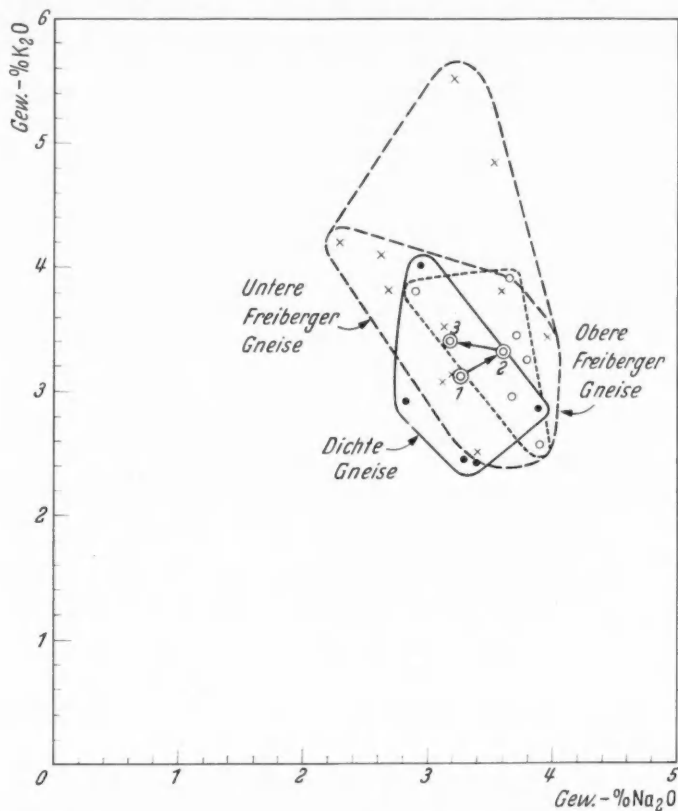


Abb. 8. Konstanz der Alkalien bei der Umwandlung der grauwackenartigen „Dichten Gneise“ des Erzgebirges (Mittelwert 1) in „Obere Freiburger Gneise“ (2) und „Untere Freiburger Gneise“ (3) durch Metamorphose und Granitisation. Nach K. SCHMIDT (1959)

Übereinstimmung beider Felder. Das Grauwackenfeld liegt dagegen deutlich bei höheren Na-Gehalten und geringeren K-Gehalten. Als Ausgangsmaterial der Biotitgneise kommt, besonders in den älteren Formationen mit hohem Anteil magmatischer und insbesondere vulkanischer Tätigkeit, auch tuffogenes und ignimbritisches Material in Frage. In vergneistem Zustand sind diese Ausgangsmaterialien kaum noch zu erkennen. Der hohe Alkaligehalt vieler (Para-)Leptite und auch (Para-)Granulite läßt aber eine solche Herkunft vermuten. Nicht selten werden alkalireiche (quarz-feldspatreiche) Anteile von Paragneisen beschrieben, deren Deutung durchaus unsicher ist (Arkoselagen, Tuffe, Tuffite, aber auch alte, jetzt vergneiste Metatekte oder Aplite usw.). Nach den Erfahrungen des Verfassers sind die scheinbar so „eintönigen“ Para-Biotitgneise reich an

solchen Einlagerungen unsicherer Herkunft, die durch starke Verformung, Umkristallisation und metamorphe Differentiation ihren Charakter und ihre (ehemals scharfe?) Begrenzung weitgehend verloren haben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß viele feldspatreiche Para-Biotitgneise ihren Feldspatgehalt vermutlich bereits primär oder wenigstens vor der Hauptvergneisungsphase besaßen. Damit entfällt aber das Argument einer grundsätzlichen oder wenigstens weitverbreiteten Feldspatzufuhr (Alkalizufuhr)

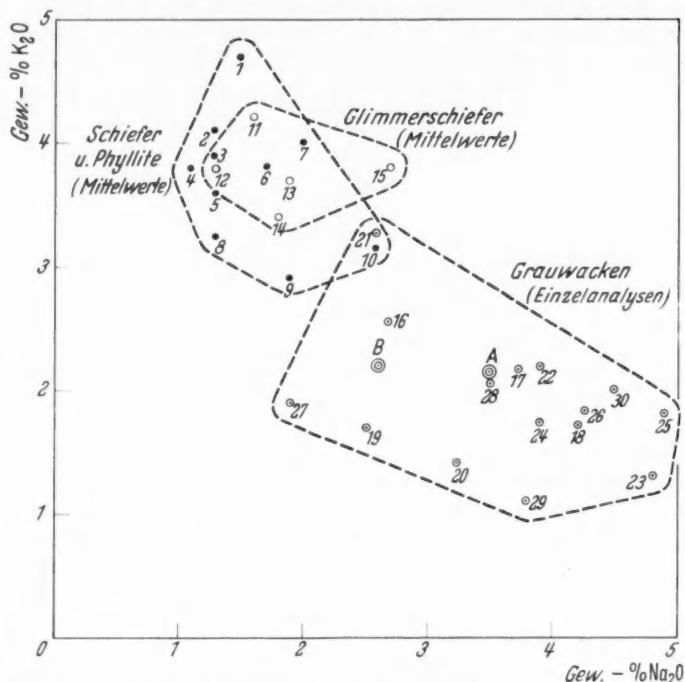


Abb. 9. Vergleich der Alkaligehalte von Schiefen + Phylliten (Punkte) mit Glimmerschiefen (Kreise) und Grauwacken

Schiefer und Phyllite: 1—3, 5—7 nach POLDERVAART 1955, S. 135/36, Nr. 62, 66, 59, 64, 65, 67; 4, 8—10 nach CLARKE 1924, S. 552, 631; Glimmerschiefer: 11—15 nach POLDERVAART Nr. 60, 54, 61, 56, 52; Grauwacken: 16—20 nach PETTJOHN 1949, S. 250; 21 Weesensteiner Grauwacke, Köllewitzer Wehr bei Dohna (Orig.-Anal.); 22 und 23 Algonkische Grauwacken, südlich Prag bzw. südsüdöstlich Pilsen (Orig.-Anal.); 24—26 Tanner Grauwacke nach HELMBOLD 1958, S. 305; 27—30 Grauwacken aus Nordrhodesien nach HALL 1938, S. 642. A Mittelwert nach POLDERVAART (PETTJOHN) Nr. 36. B Mittelwert nach TYRRELL 1933, S. 26

während der Metamorphose. Pelitische Sedimente werden wegen ihres höheren Al-Mg-Fe- und geringen Na-Gehaltes zu Gneisen etwas anderen Typs umgewandelt, nämlich zu Granat-Cordierit-Sillimanitgneisen (sog. „Kinzigitgneisen“).

Die Schwierigkeiten einer Parallelisierung mit unveränderten Sedimenten sind bei ihnen allerdings sehr groß, denn gleiche oder wenigstens sehr ähnliche Assoziationen können durch *anatektische Vorgänge* entstehen. Sie sollen daher im folgenden behandelt werden.

#### Alkaliverteilung bei der Anatexis

Verfasser hat zusammen mit einigen Mitarbeitern die Geochemie der anatektischen Gesteine des Schwarzwalds näher bearbeitet (MEHNERT 1951,



MEHNERT u. WILLGALLIS 1957). Das Ergebnis soll hier kurz zusammengefaßt werden.

In Abb. 10 ist die Alkaliverteilung als Sammeldiagramm dargestellt. Das Ausgangsmaterial besteht aus Para-Biotit-Oligoklas-Gneisen des obenerwähnten Typs. Sie sind Abkömmlinge von Grauwacken, Grauwackenschiefern, Arkosen usw. mit zum Teil deutlich erhaltenem sedimentären Reliktgefüge. Der K- und Na-Gehalt liegt dementsprechend bereits primär relativ hoch.

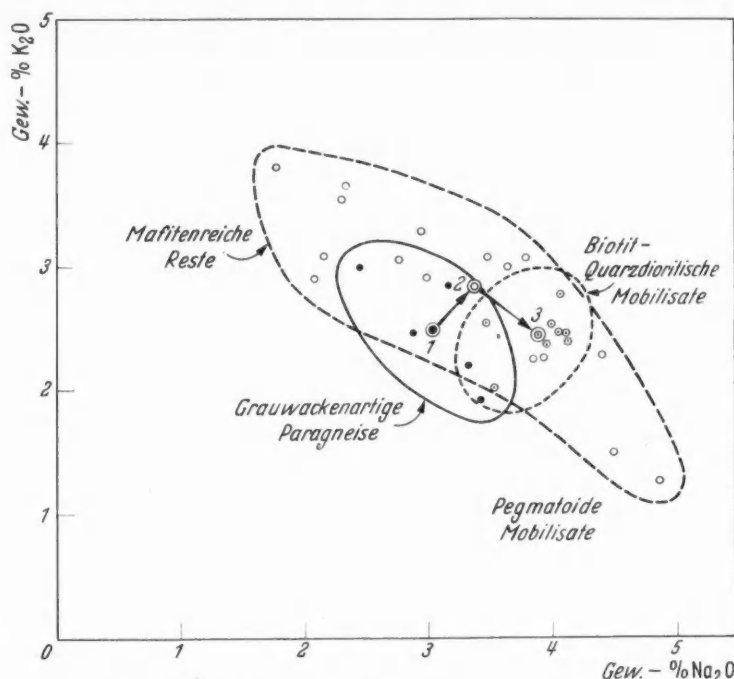


Abb. 10. Alkaliverteilung bei der Anatexis von grauwackenartigen Paragneisen (Mittelwert 1) im Schwarzwald. In der ersten Stufe bilden sich Na-reiche pegmatoide Mobilisate (mit viel saurem Plagioklas) neben K-reichen Restiten (mit viel Biotit). Mittelwert beider Anteile aus Großproben: 2.

In der zweiten Stufe bilden sich granitoide Mobilisate (ohne Trennung in leukokrate und melanokrate Anteile): Mittelwert 3. Nach MEHNERT u. WILLGALLIS 1957

Die erste Umwandlungsstufe besteht in der Mobilisation von Quarz + Feldspat, wobei biotitreiche Restgesteine zurückbleiben. Es tritt also eine ausgesprochene Sonderung ein in Na-reiche Mobilisate (rechts unten) und K-reiche Reste (links oben). Die *Summe der Alkalien bleibt dabei nahezu konstant!* An Hand von Großproben, die über die Heterogenität des Gesteinsverbandes mitteln, kann nachgewiesen werden, daß die Alkaliverschiebung im wesentlichen intern erfolgte.

Eine geringfügige Verschiebung des Mittels zugunsten höherer Alkaligehalte (Na + K) ist, soweit sie überhaupt als reell anzusprechen ist, auf folgendes zurückzuführen: Das Ausgangsmaterial der Grauwackengneise ist in Form von Lagen oder Schollen als Relikt erhalten geblieben, vermutlich auf Grund einer etwas quarzreicheren (quarzitischen) Zusammensetzung. Diese Gesteine bieten z.T. wegen ihrer höheren Quarzgehalts, z.T. wegen ihrer feinkörnig-massigen Textur dem Vorschreiten der anatektischen Mobilisation einen höheren Widerstand als Abkömmlinge von Grauwacken oder Grauwackenschiefern. Der höhere

Quarzgehalt der Relikte geht also in alle Analysen dieser Gesteine mit ein. Umgekehrt wird in einer hydrothermalen Vor- und Nachphase der eigentlichen Anatexis Quarz bevorzugt gelöst, u. zw. in den Partien erhöhter Wegsamkeit d. h. wiederum den schiefrigen Partien. Beide Vorgänge wirken in gleicher Richtung: die anatektisch mobilisierten Partien sind etwas  $\text{SiO}_2$ -ärmer als die dazugehörigen Relikte. Das hat aber, wie man erkennt, nichts zu tun mit dem eigentlichen Vorgang, nämlich der Mobilisation pegmatoider Anteile, die wie Verf. an Hand einer größeren Probenzahl festgestellt hat, im Durchschnitt die *eutektische Zusammensetzung* des Qrz:Fsp-Verhältnisses haben.

Die zweite Umwandlungsstufe setzt ein mit der Mobilisation aller Hauptbestandteile (Quarz + Feldspat + Biotit) unter Bildung granitoider Mobilisate. Eine Rückstandsbildung entfällt dabei. Die so entstandenen schlierigen bis nebulitischen Gesteine granitischer bis biotit-quarzdioritischer Zusammensetzung haben einen ähnlichen K-Gehalt wie ihr Ausgangsmaterial aber einen deutlich *höheren Na-Gehalt*. Hier ist eine *Plagioklas-Anreicherung* unverkennbar, wenn sie auch viel geringer ist, als meistens für diese Prozesse angenommen wird.

Immerhin ist hier mit einer *anatektischen Differentiation* im Na-Gehalt von größerem Ausmaß zu rechnen als durch die (Groß-)Proben erfaßt wird. Das ist auch durchaus verständlich, wenn man die *mechanische Mobilität* dieser Gesteine in Betracht zieht, die sich in den weit verbreiteten und turbulenten Schlieren deutlich zeigt. Es sei darauf hingewiesen, daß in dem Diagramm von DE SITTER u. ZWART aus den Pyrenäen die gleiche Erscheinung beobachtet wurde.

Diese *Na-Anreicherung* geht zweifellos noch weiter durch Differentiation während der Abkühlung und Kristallisation der Mobilisate. Eine *Albit-Anreicherung* in den Restlösungen ist weit verbreitet. Sie ähnelt derjenigen magmatischer Gesteine und ist ihr ja auch völlig analog. Aller Vermutung nach können diese Na-reichen Mobilisate hydrothermalen Charakters in *höherliegende Krustenteile aufsteigen*. Albitisierungen, z. B. der penninischen Metamorphite der Westalpen, sind vermutlich so zu deuten.

Geochemische Untersuchungen über den Alkalihaushalt alpin-metamorpher Gesteine, besonders im Vergleich zu den ausgezeichnet aufgeschlossenen grönländischen Vorkommen zeigen neue, interessante Ergebnisse (WENK 1954, 1956). Bereits diese Voruntersuchungen haben ergeben, daß auch hier — großräumig gesehen — Alkalikonstanz herrscht. Die Verschiebungen sind intern, und zwar sind  $\text{K} + \text{Al}$  in einer äußeren (Biotit-Granat-)Zone,  $\text{Na} + \text{Si}$  in einer inneren (Oligoklas-Disthen-)Zone angereichert. Hier ist es also gelungen, eine Alkalibilanz für größere Abschnitte der metamorphen Entwicklung aufzustellen.

### Schlußfolgerungen

Die Alkaliverteilung im Grundgebirge folgt ziemlich komplizierten Gesetzen. Die Gründe für die Konstanz des Alkaligehalts in einigen Prozessen und für die Mobilität in anderen sind sehr verschiedenartig und nicht mit *einem* Prinzip erklärbar. Es wurde daher versucht, aus diesen komplexen Vorgängen gewisse einfache Prinzipien herauszuziehen. Sie wurden an einigen wenigen aber neu untersuchten Beispielen erläutert, von denen zu vermuten ist, daß sie allgemeinere Bedeutung haben. Diese Prinzipien sind:

1. Bei der *konservativen Metamorphose* (fest  $\rightarrow$  fest) tritt keine wesentliche, großräumige Verschiebung des Alkaligehalts ein. Die petrographisch (mikroskopisch) erkennbaren Umwandlungen erfolgen also mit so *geringer Weglänge der*

*migrationsfähigen Alkalien*, daß der Bereich der geochemischen Probenahme nicht überschritten wird.

2. Eine weiträumige Verschiebung des Alkaligehalts ist möglich durch Wirkung einer *hydrothermalen Mobilisation*. In hochtemperierten  $H_2O$ -reichen Lösungen sowohl magmatischer als auch metamorpher Herkunft ( $H_2O$ -Gehalt absteigender Sedimente) werden die Alkalien gelöst und offenbar auf größerer Erstreckung transportiert. Typisch für die Wirkung solcher Lösungen ist eine Na-Zufuhr durch *Albitisierung* in epizonal-metamorphen Gesteinen.

3. Petrographisch hiervon verschieden sind *Mobilisationen im pneumatolytischen Bereich* ( $H_2O$ -reiche überkritische Phase). Die Herkunft des  $H_2O$  ist wiederum gleichgültig (magmatisch oder metamorph). Die Wanderungsfähigkeit der gelösten Alkalien in dieser sehr durchdringungsfähigen Phase ist groß. Typisch für die Wirkung solcher Lösungen ist K-Zufuhr in Form von K-Feldspat-Blasten (Mikroclin mit 10–30% Albit-Komponente).

4. *Pegmatitische Mobilisate* ( $H_2O$ -haltige Schmelze mit Quarz + Feldspat im eutektischen Verhältnis) können je nach Ausgangsmaterial sowohl K- wie Na-Feldspat enthalten. Typisch ist darüber hinaus eine Aufspaltung in Na-reiche Mobilisate (mit saurem Plagioklas) und K-reiche Restgesteine (mit Biotit). Die Wanderungsweite ist im allgemeinen gering (cm bis dm). Sie wird daher durch die Probenahme normalerweise mit erfaßt.

5. *Granitische, granodioritische und quarzdiortitische Mobilisate* entsprechen chemisch ihrem Ausgangsmaterial, zeigen jedoch meistens eine deutliche Differentiation auf größere Erstreckung (im m- bis km-Bereich). Typisch für diese Differentiation ist eine Na-Anreicherung in den oberen Partien unter Bildung von saurem bis intermediärem *Plagioklas*.

6. Bei *Temperaturabfall* tritt der umgekehrte Vorgang ein: es kristallisieren nacheinander *pegmatitische, pneumatolytische und hydrothermale Differentiate* auf Grund der Stabilitätsverhältnisse der sich aus ihnen ausscheidenden Feldspatkomponenten: saurer Plagioklas  $\rightarrow$  Orthoklas/Mikroclin  $\rightarrow$  Albit.

Die Mobilisate und Differentiate unterscheiden sich voneinander nur insoweit, als letztere in ihrer Zusammensetzung einen streng gerichteten Gang nehmen auf Grund der Ausscheidungsfolge ihrer Komponenten; erstere dagegen sind in ihrer Zusammensetzung abhängig vom Ausgangsmaterial. Die *Kristallisationsfolge* ist in beiden prinzipiell gleich.

Daher sind in der *Alkaliverteilung* gewisse Analogien zwischen beiden vorhanden, aber auch gewisse Abweichungen. So sind die pegmatitischen Mobilisate meist reich an Na-Feldspat (saurer Plagioklas aus dem Nebengestein), die pegmatitischen Differentiate meist reich an Kalifeldspat (Orthoklas/Mikroclin aus dem Magma). Je höher die Bildungstemperatur, desto ähnlicher sind beide Arten und im Kulminationspunkt gehen sie naturgemäß ineinander über.

Die Aufstellung einer *Alkalibilanz der oberen Erdrinde* stößt auf große Schwierigkeiten. Das liegt nicht nur an der relativ komplizierten Abfolge und den (auf S. 319 geschilderten) Problemen der Probenahme, sondern vor allem daran, daß die migrationsfähigen Alkalien die Tendenz haben, *in höher liegende Erdrindenteile aufzusteigen*. Sie befinden sich also nicht mehr am Ort ihrer Erstfixierung, sondern verändern ihr hangendes Nebengestein je nach Migrationsfähigkeit auf größere oder geringere Erstreckung. Dabei ist es durchaus möglich,

daß die Migration nach oben nicht in einem, sondern in mehreren Schritten vorgenommen wird, mit Pausen dazwischen, in denen die Alkalien durch Kristallisation örtlich fixiert werden.

Das in einem Gesteinskomplex geochemisch gefundene Alkali gehört also zwei grundsätzlich verschiedenen Positionen an: das *konservative Alkali* gehört zum Gestein, in dem es sich befindet; das *mobile Alkali* stammt vermutlich aus tiefer liegenden Erdrindenteilen, die meist nicht exakt bezeichnet werden können. Die ganze, oben geschilderte, bereits relativ komplizierte Abfolge der mobilen Alkalien ist also jeweils um eine oder mehrere Stufen nach oben verschoben.

Es kann daher mit großer Sicherheit gesagt werden, daß die Alkaliverteilung in der oberen Erdrinde von einer *Gleichgewichtseinstellung* noch weit entfernt ist. Die *Tendenz* zur Gleichgewichtseinstellung für bestimmte petrochemische Prozesse ist in einigen Entwicklungsabschnitten deutlich erkennbar. Sie wird aber durch das wechselnde geologische Geschehen stets bald wieder verschoben oder gar rückgängig gemacht. Eine *Alkalibilanz* kann daher vorläufig nur in sehr großen Zügen versucht werden, und sie beruht in der Tiefe auf Prozessen, die quantitativ noch nicht voll übersehen werden.

Wenn also in diesem Zusammenhang etwas über die *Herkunft der Alkalien* ausgesagt wird, so ist der vorläufige Charakter dieser *Arbeitshypothese* zu betonen. Die verschiedenen Möglichkeiten wurden vom Verfasser bereits kürzlich erörtert (MEHNERT 1959, S. 146—152; 1960). Ohne ihre mehr oder weniger große Wahrscheinlichkeit hier noch einmal zu diskutieren, sei zum Abschluß der vorliegenden Untersuchung folgende Ansicht geäußert:

Der *hohe Alkaligehalt der Gesteine des tiefen Grundgebirges* (vor allem der hohe Na-Gehalt) ist — bezogen auf die heute erkennbaren petrochemischen Prozesse der Alkaliverteilung — vermutlich primär angelegt. Über die Natur dieses Konzentrationsprozesses kann soviel gesagt werden, daß wahrscheinlich die magmatischen und sedimentären Verhältnisse der älteren geologischen Epochen, insbesondere des Präkambriums, in qualitativer und quantitativer Hinsicht von denen der jüngeren Epochen abweichen und daher bevorzugt Gesteine mit etwa gleich hohem K- und Na-Gehalt gebildet wurden (saure Vulkanite, Tuffe, Ignimbrite, Grauwacken, Arkosen usw.). Wie weit die Primäranlage der Sialblöcke und damit die Alkaliverteilung in prägeologische Zeiten zurückreicht, sei hier nicht weiter verfolgt.

Diese *Primäranlage* wird durch die heute erkennbaren oder heute noch wirkenden Alkali-Migrationen in dem oben ausführlich geschilderten Sinne *umgestaltet*. Das Gleichgewicht, das diesen Prozessen zugrunde liegt, ist bei weitem noch nicht erreicht. Es wird nicht zuletzt durch Rückführung eines Teiles des in den Mineralen fixierten (konservativen) Alkalis in die Tiefe gestört. Wieweit dabei Alkalienteile (Na) aus salinaren Lösungen beteiligt sind, ist umstritten. Sehr wirksam dürfte dieser Anteil nicht sein, da er vermutlich bereits bei relativ niedrigen Temperaturen und Drucken ausgetrieben wird. Vermutlich tritt er gegenüber den Alkalizufuhren aus der Tiefe quantitativ völlig zurück.

*So ist vermutlich die gegenwärtige Alkaliverteilung in ihrer Grundanlage auf eine zeitlich einmalige (wenn auch sehr langzeitige) und räumlich gerichtete (wenn auch rhythmische und zum Teil rückläufige) Entwicklung zurückzuführen.*

### Summary

The alkalis and  $H_2O$  are highly mobile components in the earth's crust. Therefore they are especially characteristic in all movements of matter and can be taken as representative of the *geochemical mobility of rock-components* in the upper lithosphere.

As the comprehensive literature on this question shows there are considerable differences of conceptions — not only in the details but also in the basic principles. They arose out of the discussion of the granite-problem. The theories of granitization gave rise to a new way of thinking in many geochemical questions: through the conception of "fronts" of diffusing ions and their fixation under definite PT-conditions resulted careful examinations of typical rock-associations to determine how far *laws of migration of elements* are recognizable.

In a summary the results of this research appear very heterogenous. The suggested laws of migration and successions of varying mobility of elements differ from one another in essential points or even contradict themselves. That is due only in part to differences in the technique of rock-analyses. But it is based on the fact that the ranks of mobility have been established on *different processes* composed of individual reactions in a much complicated interrelation. They therefore run in deviating or completely opposed directions according to the preponderance of one or another factor.

The different results, therefore, mainly depend on the selection of typical processes and rock-specimens. In Figs. 1—10 some carefully chosen examples are presented which have been the subject of research in recent times.

The following *conclusions* have been reached:

1. During a "conservative" metamorphism (solid  $\rightarrow$  solid) no essential displacement of the alkalis is present. The petrographically recognizable transformations thus take place with only a small distance of migration of the alkalis still within the scope of the geochemical sample.
2. A wide-spread displacement of the alkalis takes place through the effect of a hydrothermal mobilization. In solutions both of magmatic and of metamorphic origin the alkalis are dissolved and transported possibly for long distances. As a typical effect of such solutions there is an increase of Na through albitization in epizonal-metamorphic rocks.
3. From this is petrographically distinguished a mobilization of K-feldspar under probably pneumatolytic conditions (super-critical gaseous phase rich in  $H_2O$ ). The origin of  $H_2O$  is again undetermined (magmatic or metamorphic). The capability of migration of alkalis in this phase seems to be high. The effect of such solutions is an increase of K in the rocks by formation of porphyroblasts of K-feldspar (microcline with 15—30% albite).
4. Pegmatitic mobilisates (=  $H_2O$ -bearing melt with quartz and feldspar in an eutectic proportion) contain both K or Na according to their primary composition. Typical is a splitting up into Na-rich mobilisates (with acid plagioclase) and K-rich residues (with biotite). The range of migration is in general small (cm to dm). Therefore the differences in composition are normally contained within one rock-sample.
5. Granitic, granodioritic and quartz-dioritic mobilisates correspond chemically to their primary composition. But they already show some *differentiation* on



a greater scale (m to km). The result is an enrichment of Na in the upper parts of the rock-complex by formation of acid to intermediate plagioclase.

6. By decrease of temperature the reserved reactions take place: pegmatitic, pneumatolytic and hydrothermal differentiates crystallize in order to the stability relations of the feldspar-components (acid plagioclase  $\rightarrow$  orthoclase/microcline  $\rightarrow$  albite).

The distribution of alkalies in the upper crust seems to be still far from an equilibrium. The *tendency* to realize this equilibrium is clearly recognizable in certain processes or parts of them. But it is mostly changed or even reversed through the (complex) geological evolution. Therefore it is very difficult to establish a balance of alkalies in the deeper parts of the earth's crust, because it depends on processes which are not yet analysed in a quantitative manner.

The *high alkali-content* (especially of Na) of deep-seated metamorphic rocks is probably of *primary origin*. It arose most likely as a result of the special magmatic and sedimentary conditions during the older geological epochs, in particular the precambrian. Here rocks were formed predominantly with an equally high K- and Na-content (acid volcanics, tuffs, ignimbrites, graywackes, arcoses etc.). The feldspar-rich biotite-gneisses of the older formations are probably derived in great part from such rocks. Thus their high alkali-content did not arise through secondary alkali-addition during metamorphism.

It is therefore unnecessary to establish the theory of a co-operation of supergene Na-rich pore-solutions (from seawater) during metamorphism. It seems that such pore-solutions are driven off at relatively low temperatures and pressures long before the formation of the Na-rich plutonic gneisses.

So the conception is favoured that the present distribution of alkalies is derived in its essentials from a *development unique in time* (even if it lasted long) and in *one direction* (even if rhythmic and partly retrograde).

### Literatur

- BARTH, T. W. F.: Presentation of rock analyses. *J. Geology* **63**, 348—363 (1955).  
 BARTH, T. F. W.: Principles of classification and norm calculations of metamorphic rocks. *J. Geology* **67**, 135—152 (1959).  
 BUGGE, J. A. V.: The geological importance of the diffusion in the solid state. *Avhandl. Møht. Norsk. Videns. Akad. Oslo* 1, math.-nat. Kl. 1—59 (1945).  
 BURRI, C.: Petrochemische Berechnungsmethoden auf äquivalenter Grundlage. Basel 1959.  
 CHAO, E. C. T.: Granitization and basification by diffusion. *Norsk. geol. Tidsskr.* **29**, 84—107 (1951).  
 ENGEL, A. E., and C. G. ENGEL: Progressive metamorphism and granitization of the major paragneiss, northwest Adirondack mountains, New York. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **69**, 1369—1414 (1958).  
 ESKOLA, P.: A proposal for the presentation of rock analyses in ionic percentage. *Ann. Acad. Sci. fenn., Ser. A*, Nr 38, 3—15 (1954).  
 FISCHER, G.: Granit und Sial. *Geol. Rdsch.* **39**, 32—77 (1951).  
 FISCHER, G.: Die Unterkruste vom Standpunkt des Petrographen. *Geol. Rdsch.* **46**, 130 bis 136 (1957).  
 HÄRME, M.: Examples of the granitization of plutonic rocks. *C. R. Géol. Finlande*, Nr 30, 45—64 (1958).  
 HÄRME, M., and M. LAITALA: An example of granitization. *C. R. Géol. Finlande*, Nr 28, 95—99 (1955).  
 HIETANEN, A.: On the geochemistry of metamorphism. *J. Tennessee Acad. Sci.* **29**, 286—296 (1954).



- HIGAZY, R. A.: A geochemical study of the regional metamorphic zones of the Scottish Highlands. C. R. 19. Congr. Intern. Geol. Alger. **13**, 415—430 (1952).
- HOENES, D.: Petrogenese im Grundgebirge des Südschwarzwaldes. Beitr. Mineral. u. Petrogr. **1**, 121—202 (1948).
- KÖHLER, A., u. F. RAAZ: Über eine neue Berechnung und graphische Darstellung von Gesteinsanalysen. Neues Jb. Mineral. Mh. 247—263 (1951).
- KORZHINSKY, D. S.: Differential mobility of components and metasomatic zoning in metamorphism. Rep. Intern. Geol. Congr. London, Part III, 65—72 (1948).
- LAPADU-HARGUES, P.: Sur l'existence et la nature de l'apport chimique dans certaines séries cristallophylliennes. Bull. Soc. géol. France **15**, 255—310 (1945).
- LEBEDEV, V. J.: On some factors stipulating the migration of the alkali earth elements in the zone of hypergenesis. Geokhimija, Nr 6, 508—517 (1957).
- MEHNERT, K. R.: Der gegenwärtige Stand des Granitproblems. Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **37**, 117—206 (1959).
- MEHNERT, K. R.: Das Problem des Alkalihaushalts im Orogen. Geol. Rdsch. **50** (1960).
- NAKOWNIK, N. I.: Quantitative Bestimmung von Stoffänderungen bei der Hydrothermal-metamorphose. Sapisk. Wses. Min. Obsch. **87**, 401—417 (1958). (Nach Ref. Zbl. Mineral., Geol., Paläont.)
- NIGGLI, P., F. QUERVAIN u. R. U. WINTERHALTER: Chemismus schweizerischer Gesteine. Beitr. z. Geol. d. Schweiz, Geotechn. Ser. Bern 1930.
- PLAS, VAN DER: Petrology of the Northern Adula Region, Switzerland, pp. 415—602. Leiden 1959.
- POLDERVAART, A.: Petrological calculations in metasomatic processes. Amer. J. Sci. **251**, 481—503 (1953).
- POLDERVAART, A.: Chemistry of the earth's crust. Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. **62**, 119—144 (1955).
- RAMBERG, H.: Origin of the metamorphic and metasomatic rocks. Chicago 1952.
- REIN, G.: Modalbestand und Intrusionsform eines Granitplutons (Malsburggranit, Schwarzwald). Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **33**, 145 (1955).
- REYNOLDS, D. L.: The sequence of geochemical changes leading to granitization. Quart. J. geol. Soc. **102**, 389—446 (1946).
- SCHMIDT, K.: Zur tektonischen Analyse des Sächsischen Erzgebirges. Abh. dtsch. Akad. Wiss. Berlin **5**, 1—104 (1959).
- SHAW, D. M.: Geochemistry of pelitic rocks. III. Major elements and general geochemistry. Bull. geol. Soc. Amer. **67**, 911—934 (1956).
- SIMPSON, E. S. W.: On the graphical representation of differentiation trends in igneous rocks. Geol. Mag. **91**, 238—243 (1954).
- SITTER, L. U. DE, and H. J. ZWART: Geological map of the paleozoic of the Central Pyrenees; and: Metamorphic history of the Central Pyrenees. Leidse geol. Mededel. **22**, 351—490 (1959).
- WENK, E.: Berechnung von Stoffaustauschvorgängen. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. **34**, 309—318 (1954).
- WENK, E.: Alpines und ostgrönländisch-kaledonisches Kristallin, ein tektonisch-petrogenetischer Vergleich. Verh. naturfr. Ges. Basel **67**, 75—102 (1956).

Prof. Dr. K. R. MEHNERT,  
Berlin-Lichterfelde, Holbeinstraße 48

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Erlangen

## Die röntgenographische und optische Gefügeanalyse von Erzen, insbesondere mit dem Zählrohr-Texturgoniometer\*

Von

KURT V. GEHLEN

Mit 34 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. Juni 1960)

### Inhaltsverzeichnis

	Seite
Abstract . . . . .	341
Einleitung . . . . .	341
I. Röntgenographische Methoden der Gefügeanalyse, insbesondere Zählrohrmethoden	343
1. Übersicht . . . . .	343
2. Zählrohrmethoden . . . . .	343
3. Benutzte Apparatur . . . . .	344
4. Intensitätsverhältnisse beim Reflexionsverfahren nach L. G. SCHULZ . . . . .	345
5. Fehlerquellen der Probenform und -zusammensetzung . . . . .	347
a) „Formeffekt“ bei zu kleinen Proben . . . . .	347
b) Intensitätsverhältnisse bei Proben mit mehreren Kristallarten . . . . .	348
c) Fehlerquellen bei statistischer Kornverteilung . . . . .	349
d) „Verteilungseffekt“ bei nichtstatistischer Kornverteilung . . . . .	350
6. Ermittlung der Intensitäten aus Registrierkurven . . . . .	351
a) Kurven mit getrennten Einkristallmaxima . . . . .	352
b) Kurven ohne unterscheidbare Einkristallmaxima . . . . .	355
c) Bedeutung des Abstandes der Registrierspiralen bzw. -kleinkreise auf der Lagekugel . . . . .	357
7. Weitere Bedingungen für die Probenbeschaffenheit . . . . .	358
a) Kornzahl und Korngröße . . . . .	358
b) Oberflächenzustand der Probe . . . . .	360
8. Apparative Fehlerquellen . . . . .	360
a) Mangelhafte Justierung der Probe . . . . .	360
b) Weitere apparative Fehlerquellen, insbesondere der Blendenöffnungen . . . . .	362
9. Wege der Darstellung der Meßergebnisse . . . . .	364
10. Problem der Erfassung der Randzonen des Gefügediagramms . . . . .	367
11. Nachweisbarkeitsgrenze der Gefüge von Einzelmineralen . . . . .	367
12. Bedingungen für die Wahl der zu messenden Reflexe . . . . .	368
II. Mikroskopische Methoden der Gefügeanalyse von Erzen . . . . .	370
1. Übersicht . . . . .	370
2. Integrierende Methoden . . . . .	371
3. „Kristallographische“ Methoden . . . . .	372
4. Auswertung optischer Daten . . . . .	372
a) Messung der Bireflexion . . . . .	373
b) Eichkurven für die Bireflexionsmethode . . . . .	375
c) Herstellung der Eichpräparate . . . . .	376
d) Klärung der Zweideutigkeit der Meßergebnisse . . . . .	377
e) Photometrische Messung der Anisotropieeffekte . . . . .	378
f) Messung des Schwingungszustandes des reflektierten Lichtes . . . . .	379
g) Konoskopische Methode („Hyperbelmethode“ nach TH. ERNST) . . . . .	380
5. Methoden mit chemischer Vorbehandlung der Schiffe . . . . .	381

\* Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen als Habilitationsschrift vorgelegt.

III. Schluß . . . . .	Seite 382
Zusammenfassung . . . . .	384
Literatur . . . . .	385

### Abstract

Quantitative determinations of preferred orientation of opaque minerals have been made only in a few cases by measuring cleavage faces (galena, D. SCHACHNER-KORN). In this paper several methods are investigated critically which are likely to allow the determination of pole figures of ore minerals in a reasonable time. In the first part the special difficulties are discussed which occur in measurements of preferred orientation with X-ray pole figure goniometers (reflection method by L. G. SCHULZ) when the specimen consists of more than one mineral, when the mineral investigated is coarse-grained, and when the specimen is small. A critical discussion of instrumental errors is included. This method can now also be applied to the determination of preferred orientation in rocks, ceramic materials, etc. In the second part optical methods are given which include the construction of pole figures from measurements of bireflection and polarization figures of uniaxial minerals in reflected light. Examples of pole figures of pyrrhotite, hematite, pyrite, sphalerite, and chromite are given.

### Einleitung

Während *qualitative* Angaben über Gefügeregelungen von opaken Mineralen schon verschiedentlich gemacht und zum Teil mit Nutzen ausgewertet worden sind — es seien hier nur als Beispiele die Arbeiten von H. SIMONS<sup>90</sup>, H. HUTTENLOCHER<sup>52</sup> und P. RAMDOHR<sup>74, 75</sup> angeführt —, sind *quantitative* Kornorientierungsmessungen an Erzen bisher praktisch nur von D. SCHACHNER-KORN durchgeführt worden, die 1933 schon die damals möglichen Methoden der Lagebestimmung zusammenfassend behandelte (D. KORN<sup>56, 57</sup>).

In der vorliegenden Arbeit soll eine neue Methodik der Erzgefügeanalyse ausgearbeitet werden, die den seither durch die Entwicklung verbesserter Apparaturen wesentlich erweiterten Möglichkeiten Rechnung trägt. Dabei sollen vor allem die *quantitativen* Meßmethoden behandelt werden, soweit sie nicht schon ausführlich von D. KORN dargestellt wurden.

Von D. KORN wurde vor allem die Methodik der Einmessung „kristallographischer“ Elemente (Spaltflächen, Zwillingslamellen usw.) unter dem Mikroskop entwickelt; für andere *optische* Methoden waren die apparativen Möglichkeiten damals noch nicht gegeben. Die *röntgenographische* Gefügeuntersuchung geologischer Körper stand erst am Anfang; gerade 3 Jahre vorher hatte B. SANDER zusammen mit G. SACHS seine grundlegende Arbeit „Zur röntgenoptischen Gefügeanalyse von Gesteinen“<sup>82</sup> veröffentlicht. So konnte D. KORN kaum mehr als einen Ausblick auf die mögliche Weiterentwicklung dieser Methoden geben.

Vor 1933 sind nur mikroskopische Messungen der Schnittlage von *Einzelkristallen*, von Zwillingsgesetzen oder von orientierten Verwachsungen verschiedener opaker Minerale durchgeführt worden. Als Beispiele seien hier die zahlreichen älteren Arbeiten über die Eisenmeteoriten (vgl. die Zusammenstellung von M. H. HEY<sup>47</sup>) und die Untersuchungen an orientierten Anschliffen von Kupferglanz durch H. SCHNEIDERHÖHN<sup>85</sup>, S. 213ff., genannt.

Die Einmessung „kristallographischer“ Elemente ist jedoch nur bei einem kleinen Teil der interessierenden Erzminerale für exakte Orientierungsbestimmungen anwendbar. Dies ist der Grund dafür, daß außer in den späteren Arbeiten von D. KORN am Bleiglanz (D. SCHACHNER-KORN<sup>83, 84</sup>) fast keine weiteren quantitativen Gefügeanalysen von Erzen durchgeführt worden sind. Es waren also vor allem methodische Gründe, die bisher die Weiterentwicklung der „Erzgefügeforschung“ verhindert haben.

Wegen der schwierigen Auswertung der röntgenographischen Verfahren mit photographischer Registrierung ist auch die Zahl der seit SANDER u. SACHS erschienenen *röntgenographischen* Gefügearbeiten an *durchsichtigen* Mineralen sehr gering geblieben. Die optische Einmessung erschien hier bei ausreichender Korngröße viel vorteilhafter, insbesondere mit Universaldrehtisch und Drehkonoskop. An Derberzen fehlten röntgenographische Orientierungsbestimmungen bis 1959 völlig (vgl. auch den Fortschrittsbericht der Gefügekunde von P. PAULITSCH<sup>72</sup>, in dem allerdings die neueren ausländischen Arbeiten auf dem Gebiet der Metallkunde nicht vollständig erfaßt sind).

Erst im Jahre 1959 haben — wenn man von einer kurzen Mitteilung des Verfassers (K. v. GEHLEN<sup>37</sup>) über optische Methoden der Gefügeanalyse von Erzen absieht — neue Methoden Eingang in die Gefügekunde der Erze und damit allgemein der geologischen Körper gefunden. Unabhängig voneinander wurden sowohl von NEFF u. PAULITSCH<sup>68, 69</sup>, im Institut von Frau Prof. SCHACHNER-KORN in Aachen (bisher unveröffentlicht) und vom Verfasser (K. v. GEHLEN<sup>38</sup>) Gefügemessungen auf röntgenographischem Wege mit *Zählrohr-Texturgoniometern* begonnen, wie sie in der Metallkunde im Prinzip schon vor 10 Jahren entwickelt wurden. Man kann damit in annehmbarer Zeit quantitative Gefügediagramme („Polfiguren“) erhalten.

Bestimmungen des Regelungsgrades von Quarz und Glimmer für einzelne Richtungen in Gesteinen wurden von M. CARAPEZZA<sup>19</sup> schon mit einem normalen Zählrohrgoniometer ausgeführt; die Einregelung der Basisflächen von Glimmern in die *s*-Fläche untersuchten neuerdings SILVERMAN und BATES<sup>69</sup> mit einem Texturgoniometer. In beiden Fällen wurden jedoch nur Teilbestimmungen durchgeführt und keine Gefügediagramme konstruiert.

Gerade am Beginn einer Serie von Untersuchungen mit einer neuen Methode sollte aber eine eingehende Betrachtung über ihre grundsätzlichen *Aussagemöglichkeiten* für die Feststellung von Erz- und Gesteinsgefügen und über ihre Fehlerquellen stehen. Es soll deshalb im folgenden versucht werden, die mit der Anwendung des Texturgoniometers verbundenen Probleme möglichst erschöpfend zu behandeln, die sich von denen des normalen Zählrohrgoniometers zum Teil wesentlich unterscheiden. Es wird dabei eine exakte Formulierung der Grundlagen angestrebt, aus denen dann für eine Gefügeanalyse zulässige Vereinfachungen abgeleitet werden sollen. Es wird sich zeigen, daß bei der Untersuchung geologischer Objekte eine ganze Reihe zusätzlicher Schwierigkeiten gegenüber den bisherigen Arbeiten in der Metallkunde auftreten, wo meist nur kubische und durchweg sehr scharf geregelte Metalle in Proben ohne Fremdkomponenten untersucht worden sind.

In letzter Zeit haben sich außerdem neue Möglichkeiten für *optische* Gefügeuntersuchungen im Auflicht ergeben (bessere Erzmikroskope, verschiedene Lichtmeßeinrichtungen, Entdeckung der „konoskopischen“ Bilder im Auflicht usw.), so daß auch hier eine neue Behandlung der Methodik angebracht erscheint.

Zwar liefert die Einmessung optischer Daten im Auflicht (z. B. der Bireflexion) praktisch nur die Lagen der *optischen Achsen einachsiger Erzminerale* im Raum. Wenn jedoch für eine röntgenographische Bestimmung der Regelung dieser Richtungen geeignete Basisreflexe fehlen, dann können gerade solche optischen Messungen eine wertvolle Ergänzung zur röntgenographischen Gefügeanalyse liefern. Oft erlauben sie auch schon allein — wie im Durchlicht — wichtige Aussagen, zumal manche einachsige Erzminerale bevorzugt nach der Basis eingeregelt sind.

## I. Röntgenographische Methoden der Gefügeanalyse, insbesondere Zählrohrmethoden

### 1. Übersicht

Es ist nicht beabsichtigt, in dieser Arbeit alle grundsätzlich für die Gefügeanalyse von Erzen anwendbaren röntgenographischen Methoden zu behandeln. Es sollen vielmehr nur die dem Verfasser als am zweckmäßigsten erscheinenden Verfahren eingehend besprochen und — wo nötig — weiter entwickelt werden, insbesondere wenn dies in der bisherigen Literatur noch nicht in genügendem Maße geschehen ist.

Deshalb wird hier darauf verzichtet, noch einmal auf die in den wenigen älteren röntgenographischen Gefügeanalysen von Gesteinen angewandten *photographischen* Methoden einzugehen. Es kann hierzu schon im deutschsprachigen Schrifttum auf eine Reihe von Zusammenstellungen verwiesen werden, etwa in den Büchern von G. WASSERMANN<sup>98</sup>, R. GLOCKER<sup>42</sup>, B. SANDER<sup>80</sup> und H. NEFF<sup>67</sup> oder in der Arbeit von O. BRAITSCH<sup>13</sup>. Zur Anwendung auf geologische Objekte soll außerdem das Buch von H. W. FAIRBAIRN<sup>34</sup> genannt werden.

Wenn das Gefüge nicht nur qualitativ, sondern auch *quantitativ* erfaßt werden soll, dann gilt als Ziel einer Gefügeanalyse und Grundlage für die weitere Auswertung (Gefügesynthese) allgemein die *Konstruktion eines Gefügediagrammes*. Darin wird die Verteilung der jeweils betrachteten Kristallrichtung im Raume in einer Projektion der halben Lagekugel dargestellt. Eine solche Konstruktion ist jedoch bei den bisherigen photographischen Verfahren (Laue-Methode, monochromatische Flach- und Kegelkammerverfahren usw.) ziemlich umständlich und durchweg nur aus einer größeren Anzahl von Aufnahmen möglich.

Dagegen sind in letzter Zeit in der Metallkunde eine Reihe von *Zählrohrverfahren* entwickelt worden, die in eleganter Weise eine fast unmittelbare Aufnahme großer Teile von Gefügediagrammen erlauben. Für die Untersuchung von Erzgefügen kommen davon vor allem die Rückstrahlverfahren in Frage, weil man hier meist mit relativ dicken Proben arbeiten muß.

Noch eleganter wäre eine direkte Photographie der Intensitätsverteilung auf der Lagekugel, für die spezielle Röntgenkammern und Aufnahmeverfahren zuerst von W. E. DAWSON<sup>23</sup> und in anderer Weise von O. KRATKY<sup>59</sup> angegeben worden sind (vgl. auch SMOLUCHOWSKI und TURNER<sup>92</sup>). Diese Methoden erfordern jedoch für die quantitative Auswertung genaue Intensitätsbestimmungen aus der Filmschwärzung und erfassen außerdem nur Teile der Lagekugel, so daß ihnen die Zählrohrverfahren — zumindest beim augenblicklichen Stand der Entwicklung — doch vorzuziehen sind.

### 2. Zählrohrmethoden

Die erste Durchstrahlmethode wurde von DECKER, ASP und HARKER<sup>24</sup> angegeben, das meist angewandte Rückstrahlverfahren von L. G. SCHULZ<sup>87</sup>. Einige methodisch wichtige ergänzende Arbeiten meist amerikanischer Autoren aus den folgenden Jahren sollen an entsprechender Stelle zitiert werden. In Deutschland ist vor allem das Zählrohrgoniometer von BUNK, LÜCKE und MASING<sup>15</sup> zu erwähnen, von dem das Texturgoniometer der Firma Siemens & Halske von H. NEFF<sup>64</sup> eine Weiterentwicklung darstellt unter Benutzung des Gedankens von A. N. HOLDEN<sup>50</sup>, eine spiralförmige Abtastung der Lagekugel vorzunehmen. Eine andere Probenhalter-Konstruktion wurde von GREWEN, SEGMÜLLER und WASSERMANN<sup>44</sup> mitgeteilt\*. Auch im russischen Schrifttum wurden ähnliche Goniometer beschrieben (z. B. Gerät „URS-501“).

\* Weitere Konstruktionen siehe F. HAESSNER<sup>45</sup>, S. 1100. — Die Möglichkeit, schon mit einem normalen Zählrohrgoniometer Daten über die Regelung einer Kristallart für bestimmte Raumrichtungen zu erhalten, behandelte M. CARAPEZZA<sup>19</sup>; er verglich die Intensitäten einzelner Reflexe in Messungen an orientierten Schnitten mit denen an Pulverpräparaten des gleichen Materials.



Eine ältere Übersicht über die verschiedenen Zählrohrverfahren gab A. H. GEISLER<sup>39</sup>; eine neuere liegt von F. HAESSNER<sup>45</sup> vor.

Bei diesen Zählrohrverfahren wird jeweils ein einzelner Reflex eingestellt und dann bei konstantem Glanzwinkel die Probe in bestimmter Weise um den Goniometermittelpunkt bewegt, so daß die Normale der zur Reflexion kommenden Gitterebenen große Teile der Lagekugel abfährt. Diese Verfahren sind dadurch in der Lage, praktisch direkt die gewünschten quantitativen Gefügediagramme für die betreffenden Kristallrichtungen zu liefern. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß F. HAESSNER<sup>45</sup> bereits 12 verschiedene Untersuchungstechniken anführt; meist wird dabei mit Intensitätsregistrierung über einen Schreiber gearbeitet.

Keine der einzelnen Zählrohrmethoden erfaßt jedoch schon mit einer einzigen Messung das gesamte Gefügediagramm; beim Durchstrahlverfahren ist das Zentrum, beim Rückstrahlverfahren nach L. G. SCHULZ die Randzone nicht ausmeßbar. Für die Konstruktion eines vollständigen Gefügediagramms ist deshalb eine Kombination der Ergebnisse einer Durchstrahl- und einer Rückstrahlmessung oder etwa von Rückstrahlmessungen an mehreren Schnitten nötig. Für Erzgefügeuntersuchungen reicht aber meist schon eine einzige Messung nach der Rückstrahlmethode von L. G. SCHULZ aus, wobei dann auf einen schmalen Streifen am Rand verzichtet wird.

Für die *Probenbewegung* bestehen bei den *Rückstrahlverfahren* zwei bevorzugte Möglichkeiten bei Untersuchung ebener\* Proben: 1. kann man die Probenoberfläche *und* die Kippachse *senkrecht* zur Ebene des Röntgenstrahls anordnen (Verfahren von FIELD u. MERCHANT<sup>36</sup>); 2. kann die Kippachse *in* die Ebene des Röntgenstrahls gelegt werden (Verfahren von L. G. SCHULZ<sup>87</sup>). Von diesen ist das zweite Verfahren dem ersten aus zwei wichtigen Gründen überlegen:

a) Man kann die Probe bei SCHULZ beliebig weit kippen, bei FIELD u. MERCHANT dagegen nur bis zum Winkel  $\vartheta$ , weil dann entweder der einfallende oder der reflektierte Strahl die Probenoberfläche berührt. (Außerdem bleibt beim Verfahren von SCHULZ der Strahlengang innerhalb des endlichen Eindringbereiches in der Probe *symmetrisch*).

b) Bei der Methode von SCHULZ ist im Idealfall *keine Intensitätskorrektur* in Abhängigkeit vom Kippwinkel  $\varphi$  oder vom Glanzwinkel  $\vartheta$  erforderlich, wenn genügend dicke (praktisch undurchlässige) Proben verwandt werden (über Einschränkungen s. Kapitel I, 4 bis I, 6).

### 3. Benutzte Apparatur

Für die vorliegende Untersuchung stand ein Röntgen-Texturgoniometer der Firma Siemens & Halske AG (Wernerwerk, Karlsruhe) zur Verfügung, wie es von H. NEFF<sup>64, 65</sup> entwickelt und beschrieben wurde. In Reflexionsstellung arbeitet es nach dem Verfahren von L. G. SCHULZ<sup>87</sup>. Es ermöglicht eine spiralförmige Abtastung der Lagekugel durch gleichzeitige Bewegung der Probe um zwei Drehachsen (Abb. 1). Außerdem wird die Probe während der Messung laufend um  $\pm 7,5$  mm in sich verschoben. Dadurch wird die vom Röntgenbündel bestrichene Probenoberfläche und damit die erfaßte Kornzahl wesentlich vergrößert (in ähnlicher Weise schon von SANDER u. SACHS<sup>82</sup> angewandt).

Wenn nicht anders im Text oder bei den Abbildungen vermerkt ist, wurden folgende Bewegungsbedingungen eingehalten: Umdrehung der Probe um ihre Normale  $N$  mit  $\psi = 360^\circ$  in 12 min (durch je 1 Zahn des Schaltklinkengetriebes nach jeder Parallelverschiebung,

\* Verfahren mit gekrümmten Probenoberflächen sollen hier nicht behandelt werden.



während der das  $\varphi$  konstant bleibt). Gleichzeitig Neigung der Probe um  $\varphi = 5^\circ$  in 12 min, Spiralabstand also  $\Delta\varphi = 5^\circ$ . Bewegung des Registrierpapiers im Kompensationsschreiber mit 300 mm/h = 5 mm/min. Eine volle Umdrehung um  $N$  mit gleichzeitiger Neigung um  $\Delta\varphi = 5^\circ$  wurde also auf je 6 cm des Papierstreifens aufgezeichnet. Gearbeitet wurde am Strichfocus (0,1 mm Breite) einer Fe-Röhre; die Aperturblende hatte eine Breite von 1 mm, die Zählrohrblende von 10 mm, beide befanden sich in innerer Stellung. Ein Mn-Filter vor dem Zählrohr ließ praktisch nur FeK $\alpha$ -Strahlung zur Registrierung kommen.

#### 4. Intensitätsverhältnisse beim Reflexionsverfahren nach L. G. Schulz

Zunächst ist zu beachten, daß sich die meßbare Intensität aus drei Komponenten zusammensetzt, nämlich dem Nulleffekt, der Untergrundstreuung und dem meist allein interessierenden „wahren“ Anteil, der von den einzelnen Regelungsmaxima der eingestellten Interferenz (des „Reflexes“) herrührt. Da im folgenden mehrfach auf diesen Anteil Bezug genommen werden muß, soll hier dafür die Bezeichnung „wahrer Interferenzanteil“ eingeführt werden. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die folgenden Intensitätsbetrachtungen nur auf diesen.

Besteht die Probe nur aus einer einzigen Kristallart, dann läßt sich für die reflektierte „wahre“ Intensität\* eine Beziehung aufstellen, die in gleicher Weise auch bei Pulveruntersuchungen mit dem normalen Zählrohrngoniometer zugrunde gelegt werden kann [vgl. W. v. ENGELHARDT<sup>30</sup>, Gl. (7)]. Voraussetzung ist, daß die Probe aus kompakter Substanz besteht und hinsichtlich der Absorption „unendlich“ dick ist, daß der Röntgenfleck die Probenoberfläche nicht verläßt und daß das gesamte unter dem eingestellten Glanzwinkel reflektierte Röntgenbündel (das wieder durch die Probenoberfläche austreten muß) vom Zählrohr aufgenommen wird. Diese Beziehung lautet (in Anlehnung an L. G. SCHULZ<sup>87</sup>, Gl. (4)\*\*):

$$I = \frac{I_0 \cdot K \cdot h \cdot b}{2\mu} \cdot G. \quad (1)$$

Darin bedeuten  $I_0$  die Intensität des einfallenden Röntgenbündels,  $h$  und  $b$  seine Höhe und Breite (Querschnitt durch Blenden rechteckig; es wird paralleler Strahlengang angenommen) und  $\mu$  den linearen Schwächungskoeffizienten der untersuchten Kristallart. Der Faktor  $K$  enthält alle übrigen für die betreffende Kristallart und einen bestimmten

\* Als „Intensität“ bezeichnet man hier zweckmäßig die Strahlungsleistung (Energie pro Zeiteinheit), die auf einer Fläche (etwa Zählrohröffnung) zu messen wäre, die gegenüber dem Querschnitt des Röntgenbündels ausreichend groß ist.

\*\* Bei L. G. SCHULZ<sup>87</sup> fehlt im Nenner seiner Gl. (4) irrtümlicherweise der Faktor  $\mu$ .

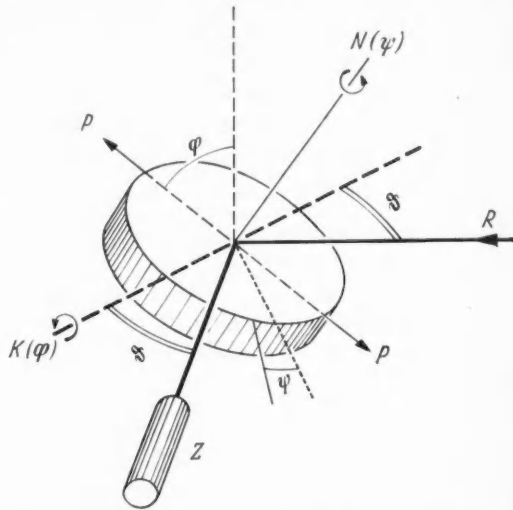


Abb. 1. Schematische Skizze der geometrischen Beziehungen bei Rückstrahlungen mit dem Siemens-Texturgoniometer. Der Primärstrahl  $R$  schließt mit der Horizontalrichtung auf der Probenoberfläche ( $K$ ) den Winkel  $\theta$ , mit der Achse des Zählrohrs  $Z$  den Winkel  $2\theta$  ein. Die Probe wird um ihre Normale  $N$  gedreht (Winkel  $\psi$ ), gleichzeitig erfolgen eine langsame Neigung um die horizontale Achse  $K$  (Winkel  $\varphi$ ) und eine Parallelverschiebung der Probenoberfläche in Richtung  $P$  ( $\perp K$ ).

Glanzwinkel konstanten Glieder [s. W. v. ENGELHARDT<sup>30</sup>, Gl. (2)] einschließlich Strukturfaktor und Korrekturfaktoren. Der zusätzlich eingeführte Faktor  $G$  soll die möglichen *variablen* Korrekturglieder zusammenfassen, die im folgenden abgeleitet werden sollen.

Gl. (1) ergibt sich beim Texturgoniometer bei Anwendung des Verfahrens von SCHULZ aus dem allgemeineren Ansatz [L. G. SCHULZ<sup>87</sup>, Gl. (3)]

$$I = \frac{I_0 \cdot K \cdot h \cdot b}{\sin \vartheta \cdot \cos \varphi} \cdot \int_0^l \exp\left(-\frac{2\mu l}{\sin \vartheta \cdot \cos \varphi}\right) dl \quad (2)$$

für die Schichtdicke  $l \rightarrow \infty$ ; es fallen dann die vom Glanzwinkel  $\vartheta$  und von  $\varphi$  abhängigen Glieder heraus. [Der Faktor  $G$  ist in Gl. (2) und (3) fortgelassen.]

Besteht die Probe dagegen aus mehreren Komponenten und ist die betrachtete Kristallart  $A$  darin nur mit  $x_a$  Gewichtsteilen vorhanden, dann hat man Gl. (1) in Anlehnung an Gl. (10) bei W. v. ENGELHARDT<sup>30</sup> zu ersetzen durch

$$I_{ax} = \frac{I_0 \cdot K_a \cdot h \cdot b}{2\mu_m^*} \cdot \frac{x_a}{\varrho_a}, \quad (3)$$

worin  $\varrho_a$  die Dichte von  $A$  und  $\mu_m^* = \mu_m / \varrho_m$  den Massenschwächungskoeffizienten des gesamten Gemisches bedeuten. Voraussetzung ist hier, daß bei dem eingestellten Glanzwinkel nur die Kristallart  $A$  reflektiert, daß also keine koinzidierenden Reflexe vorliegen.

Gl. (1) bis (3) gelten zunächst nur für *ungeregelte* Proben mit statistischem Auftreten der einzelnen Kornorientierungen. Gefügeeregungen („Texturen“) muß man durch einen zusätzlichen Faktor zum Ausdruck bringen, der sich mit  $\psi$  und  $\varphi$  ändert.

Für die Gefügeanalyse interessiert nur dieser *Regelungsgrad*; wichtig ist dabei, daß sonst in die Intensität nur *konstante* Faktoren eingehen, wenn die Probe nicht Fehler aufweist (vgl. Kapitel I, 5, I, 6a) oder man sich in der

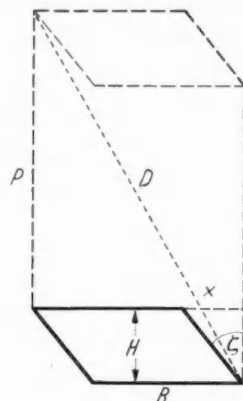


Abb. 2. Skizze zur Geometrie des Röntgenflecks auf der Probenoberfläche (Erläuterung im Text)

Randzone mit  $\varphi > 70^\circ$  befindet. Die Registrierung einer spiralförmigen Abtastung der Lagekugel liefert also bei völlig *ungeregelten* Proben oder bei einer Messung des Streuuntergrundes (außerhalb der Reflexe) eine im Idealfall horizontale Kurve (vgl. Abb. 16 unten), jedoch nur für  $\varphi$ -Werte bis etwa  $70^\circ$ . Bei größerem  $\varphi$  fällt die meßbare Intensität ab, bis bei  $\varphi = 90^\circ$  der Nulleffekt erreicht wird.

Dieser Intensitätsabfall bei starker Probenkipfung rührt einmal daher, daß der Röntgenfleck dann teilweise über die Probenoberfläche hinausgeht. Die *vom Röntgenbündel getroffene Fläche* ist im allgemeinen Fall ein Parallelogramm, das durch die Parallelverschiebung der Probe (vgl. Abb. 1) zu einem Rechteck mit zwei abgeschrägten Ecken ausgezogen wird (Abb. 2). Darin sind:  $H = h / \cos \varphi$ ;  $B = b / \sin \vartheta$ ;  $x = h \cdot \tan \varphi / \tan \vartheta$ ;  $\tan \zeta = \sin \varphi / \tan \vartheta$ . Die Diagonale  $D$  gibt also den Mindestdurchmesser einer (genau zentrierten) Probe an, für den bei bestimmtem  $\vartheta$  und  $\varphi$  der Röntgenfleck die Probenoberfläche nicht verläßt:

$$D = \sqrt{\left(P + \frac{h}{\cos \varphi}\right)^2 + \left(\frac{b + h \cdot \tan \varphi \cdot \cos \vartheta}{\sin \vartheta}\right)^2}. \quad (4)$$

Die Abhängigkeit von  $D$  und  $\varphi$  ist in Abb. 3 für die beiden  $\vartheta$ -Werte dargestellt, zwischen denen im allgemeinen die Messungen erfolgen. Änderungen der Breite der Aperturblende und damit von  $b$  beeinflussen den Kurvenverlauf nur bei kleinem  $\vartheta$  und bei großem  $\varphi$  stärker; das  $h$  bleibt durch die dicht vor der Probe angebrachte 0,5 mm hohe Spaltblende praktisch konstant. (Die für die Berechnung von Abb. 3 benutzten Werte für  $h$  und  $b$  berücksichtigen bereits die Divergenz des Röntgenbündels).

Eine zweite wichtige Ursache für den Intensitätsabfall über  $\varphi = 70^\circ$ , die schon von CHERNOCK und BECK<sup>20</sup> für das Texturgoniometer untersucht wurde, liegt in einem *Defokus*.

sierungseffekt, der bei ebenen Probenoberflächen auch bei parallelem Röntgenbündel auftreten muß: wegen der endlichen Höhe und Breite des Bündels kommen seine äußeren Teile mit wachsendem  $\varphi$  immer weiter außerhalb (bzw. innerhalb) des Fokussierungskreises nach BRAGG-BRENTANO mit der Probenoberfläche zum Schnitt. Es entsteht eine zunehmende Linienverbreiterung (nach  $2\vartheta$ ), bei der schließlich nicht mehr die gesamte reflektierte Strahlung in das Zählrohr gelangt. Um den ohne Korrektur auswertbaren  $\varphi$ -Bereich möglichst groß zu halten, muß man deshalb die Zählrohrblende möglichst weit öffnen, auch wenn man dadurch an Linienauflösung einbüßt.

### 5. Fehlerquellen der Probenform und -zusammensetzung

Die in diesem Kapitel zu besprechenden Fehlerquellen brauchten bei der bisherigen Anwendung des Texturgoniometers in der Metallkunde nicht beachtet zu werden, weil dort durchweg genügend große Proben untersucht worden sind, die nur aus einer einzigen Kristallart bestanden. Bei Erzen und Gesteinen handelt es sich jedoch nur selten um völlig monomineralische Proben, und manchmal können die Proben auch unter der geforderten Mindestgröße liegen.

#### a) „Formeffekt“

bei zu kleinen Proben

Ist der Probendurchmesser zumindest in einer Richtung kleiner als  $D$  [Gl. (4)], dann verläßt das Röntgenbündel teilweise die Probenoberfläche, und die Größe der bestrahlten Fläche ändert sich mit  $\psi$  (und  $\varphi$ ). Diese Schwankung wird hier als „Formeffekt“ bezeichnet. Die Intensität ändert sich dabei bei einer unregelmäßigen Probe mit einem Faktor  $F^*/F'$ . Darin ist  $F'$  die während einer Parallelverschiebung einer genügend großen Probe vom Röntgenbündel getroffene Probenfläche (Abb. 2):

$$F' = \frac{h \cdot b}{\sin \vartheta \cdot \cos \varphi} + \frac{P \cdot b}{\sin \vartheta} + \frac{P \cdot h \cdot \operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \vartheta}; \quad (5)$$

ihre Abhängigkeit von  $\varphi$  und  $\vartheta$  ist in Abb. 15 (S. 359) dargestellt.  $F^*$  bezeichnet dagegen den tatsächlich vom Röntgenbündel getroffenen Anteil der Probenoberfläche. Bei *geregelten* Proben wird die Intensität der einzelnen Interferenzmaxima um diesen Faktor verändert.

Das Vorliegen eines „Formeffektes“ ist am besten daran zu erkennen, daß — ebenso wie der „wahre Interferenzanteil“ — auch der Streuuntergrund in der Registrierkurve zwei Maxima und zwei Minima in jeweils gleichen Abständen während einer vollen Probendrehung um  $N$  zeigt (Abb. 4).

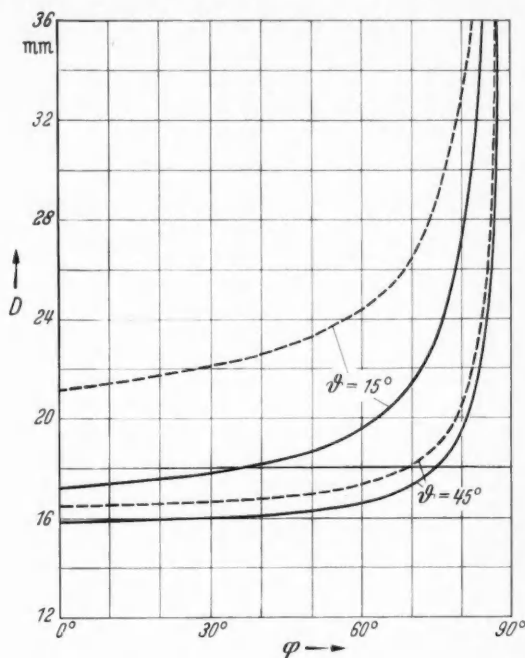


Abb. 3. Minstdurchmesser  $D$  der Probe in Abhängigkeit von  $\varphi$  und für zwei verschiedene Glanzwinkel ( $\vartheta = 15$  und  $45^\circ$ ), berechnet für Strichfocus und Aperturblendenbreite 1 mm ( $b = 1,85$  mm, ausgezogen) bzw. 2 mm ( $b = 3,70$  mm, gestrichelt) sowie  $h = 0,6$  mm und  $P = 15,0$  mm nach Gl. (4); Aperturblende in innerer Stellung des Siemens-Texturgoniometers

Für eine graphische Korrektur ist bei einer spiraligen Abtastung der Lagekugel außer der normalen Registrierung im gewünschten Reflex auch eine vollständige Registrierung des Streuuntergrundes (außerhalb der Reflexe, vgl. Kapitel I, 9) erforderlich, weil der „Formeffekt“ mit  $\varphi$  zunimmt. Nach Zerlegung der Fläche unter der Registrierkurve in ihre Anteile (Kapitel I, 9; Untergrundschwankungen beachten!) sind dann die „wahren“ Intensitäten proportional zum Untergrund zu reduzieren. Da eine rechnerische Korrektur noch umständlicher als dieses Verfahren wäre, ist zu empfehlen, möglichst keine zu kleinen Proben zu verwenden. Ist dieses jedoch nicht zu umgehen, dann sollten diese Proben kreisrund sein und genau zentriert aufgesetzt werden, damit kein „Formeffekt“ auftritt.

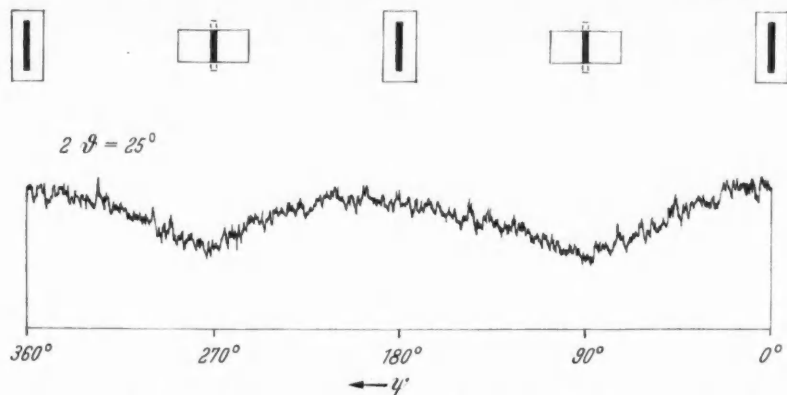


Abb. 4. „Formeffekt“ in einem Registrierkurvenausschnitt für eine volle Umdrehung um  $N$ , gemessen mit einer rechteckigen Probe ( $23 \times 10,5$  mm) von ausgehärtetem Araldit B bei konstantem  $\varphi = 0^\circ$  und  $2\theta = 25^\circ$ ,  $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung,  $\tau = 1$  sec, Papiergeschwindigkeit 1200 mm/Std. Die Skizzen über der Kurve geben die jeweilige Lage der Probe zum schwarz gezeichneten Röntgenfleck (bei  $\varphi = 0^\circ$  rechteckig!) an. Die leichte Asymmetrie der Kurve zeigt die Wirkung einer geringen seitlichen Dezentrierung des Probenmittelpunktes

#### b) Intensitätsverhältnisse bei Proben mit mehreren Kristallarten

Es sollen nun die zusätzlichen Effekte besprochen werden, die bei Gefügeuntersuchungen an *mehrphasigen* Proben auftreten. Dabei ist es zweckmäßig, statt der in Gl. (3) benutzten Gewichtsanteile die *Volumanteile* der Einzelkomponenten zu betrachten, weil man diese leicht und hinreichend genau durch Integration unter dem Mikroskop ermitteln kann. Gl. (3) lautet dann, wenn keine Koinzidenzen vorliegen,

$$I_{ay} = \frac{I_0 \cdot K_a \cdot h \cdot b}{2 \mu_m} \cdot y_a, \quad (6)$$

worin  $y_a$  den Volumanteil der Kristallart  $A$  und  $\mu_m$  den *linearen* Schwächungskoeffizienten des gesamten Gemisches angeben. Da sich dieser additiv aus denen der Einzelkomponenten im Verhältnis der *Volumanteile* zusammensetzt, erhält man

$$I_{ay} = \frac{I_0 \cdot K_a \cdot h \cdot b}{2} \cdot \frac{y_a}{y_a \cdot \mu_a + \sum y_b \cdot \mu_b}. \quad (7)$$

Darin bezeichnen  $y_b$  und  $\mu_b$  Volumanteil und linearen Schwächungskoeffizienten je einer weiteren Kristallart ( $y_a + \sum y_b = 1$ );  $\mu_a$  ist der lineare Schwächungskoeffizient von  $A$ .

Für die Berechnung sind in Tabelle 1 die meist angegebenen Massenschwächungskoeffizienten  $\mu^* = \mu/\rho$  (additiv aus denen der Elemente im Verhältnis der Gewichtsanteile berechnet nach K. SAGEL<sup>78</sup>, S. 82 und Tabelle B 12), die Dichten  $\rho$  (wahrscheinlichste Werte

Tabelle 1. Dichten  $\rho$  [ $g \cdot cm^{-3}$ ], Massenschwächungskoeffizienten  $\mu^* = \mu/\rho$  [ $cm^2 \cdot g^{-1}$ ] und lineare Schwächungskoeffizienten  $\mu$  [ $cm^{-1}$ ] der wichtigsten Erz- und Gangartminerale, berechnet für FeK $\alpha$ - und CuK $\alpha$ -Strahlung

Mineral	Berechnet als	$\rho$	FeK $\alpha$		CuK $\alpha$	
			$\mu^*$	$\mu$	$\mu^*$	$\mu$
Graphit . . . . .	C	2,25	11	24	6	12
Sphalerit (Zinkblende) . .	ZnS	4,09	131	535	70	285
Chalkopyrit (Kupferkies)	CuFeS <sub>2</sub>	4,28	118	503	149	636
Pyrrhotin (Magnetkies)	FeS	4,77	110	525	239	1141
Nickelin (Rotnickelkies)	NiAs	7,78	121	938	65	503
Galenit (Bleiglanz) . . .	PbS	7,58	395	2994	221	1674
Covellin . . . . .	CuS	4,67	124	581	66	306
Antimonit . . . . .	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4,63	395	1829	229	1062
Pyrit . . . . .	FeS <sub>2</sub>	5,02	127	640	200	1002
Markasit . . . . .	FeS <sub>2</sub>	4,89	127	623	200	976
Arsenopyrit (Arsenkies)	FeAsS	6,22	125	776	164	1022
Molybdänit . . . . .	MoS <sub>2</sub>	5,04	249	1257	135	680
Fluorit . . . . .	CaF <sub>2</sub>	3,18	179	569	97	308
Magnetit . . . . .	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,20	60	310	238	1238
Chromit . . . . .	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,09	253	1288	205	1042
Hämatit . . . . .	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,26	59	308	230	1212
Ilmenit . . . . .	FeTiO <sub>3</sub>	4,78	154	735	188	897
Quarz . . . . .	SiO <sub>2</sub>	2,65	68	179	35	93
Rutil . . . . .	TiO <sub>2</sub>	4,21	236	994	127	563
Cassiterit (Zinnstein) . .	SnO <sub>2</sub>	6,95	365	2539	211	1469
Pyrolusit . . . . .	MnO <sub>2</sub>	5,12	49	253	184	943
Uraninit . . . . .	UO <sub>2</sub>	10,96	502	5501	312	3417
Goethit (Nadeleisenerz)	FeOOH	4,28	55	235	208	891
Siderit . . . . .	FeCO <sub>3</sub>	3,96	47	185	162	642
Calcit . . . . .	CaCO <sub>3</sub>	2,71	140	380	76	205
Dolomit . . . . .	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,85	93	266	50	143
Baryt . . . . .	BaSO <sub>4</sub>	4,50	383	1725	224	1007

für die reinen Minerale aus der Literatur) und die daraus erhaltenen linearen Schwächungskoeffizienten  $\mu$  für die wichtigsten Erz- und Gangartminerale angeführt (für FeK $\alpha$ - und CuK $\alpha$ -Strahlung).

Außerdem ist es für die Fehlerbetrachtung zweckmäßig, von der *Regelung* der kristallographischen Richtungen der untersuchten Einzelminerale die *Kornverteilung* der einzelnen Kristallarten in der Probenoberfläche (bzw. im reflektierenden Volumen) scharf zu trennen.

### c) Fehlerquellen bei statistischer Kornverteilung

Gl. (7) gilt nur unter zwei Voraussetzungen: 1. muß die Kornverteilung *statistisch* sein (wenn nicht, dann entstehen „Verteilungseffekte“, vgl. Kapitel I, 5, d); 2. muß die Korngröße sehr *klein* gegen die mittlere Reichweite  $1/\mu_a$  sein.

Ist diese zweite Bedingung nicht erfüllt, dann wird der Röntgenstrahl schon im Einkorn merklich geschwächt. Es ergeben sich dann Abweichungen von Gl. (6) und (7), deren Größe von  $\mu_a/\mu_m$  und  $y_a$  abhängt. Diese „*Mikroabsorption*“ wurde schon eingehend von G. W. BRINDLEY<sup>14</sup> untersucht.

Die „*Mikroabsorption*“ kann nach der Bedingung  $\mu_a \cdot d < 0,01$  nur dann vernachlässigt werden, wenn der Korndurchmesser  $d$  [cm] kleiner als  $1/100$  der mittleren Reichweite ist. Dies würde schon für ein  $\mu_a$  von  $100 \text{ cm}^{-1}$  einen maximalen Korndurchmesser von  $10^{-4} \text{ cm}$  bedeuten. Für den Bereich von  $\mu_a \cdot d$  zwischen 0,01 und 0,1 gab BRINDLEY einen Korrekturfaktor an.



Da dieser Effekt jedoch bei einer statistischen Kornverteilung für eine bestimmte Probe und die Gefügeuntersuchung einer bestimmten Kristallart darin praktisch konstant bleibt, braucht er für die hier beabsichtigten *relativen* Messungen des Grades der Gefügeregelung an je einem Reflex nicht berücksichtigt zu werden. Es ist nur festzustellen, daß allgemein die Unsicherheit durch die Mikroabsorption mit  $\mu_a \cdot d$  wächst; bei den häufig bei Erzen angetroffenen Korngrößen von 0,1—1 mm liegt  $\mu_a \cdot d$  schon um 1 oder noch darüber.

Die reflektierte Intensität und damit die Genauigkeit der Messung werden außerdem nach Gl. (7) um so geringer, je schwächer das betrachtete Mineral gegenüber den Begleitmineralen absorbiert. Dies führt zu der von ALEXANDER und KLUG<sup>1</sup> angegebenen Beeinflussung der Nachweisempfindlichkeit (vgl. Kapitel I, 11).

#### d) „Verteilungseffekt“ bei nichtstatistischer Kornverteilung

Intensitätsschwankungen mit zwei *Maxima* pro Probendrehung (wie beim „Formeffekt“) entstehen aber auch dann, wenn sich statt des Faktors  $F^*/F'$  (oder eventuell mit ihm) das  $\mu_m$  der Gl. (6) mit  $\psi$  ändert. Dies ist dann der Fall, wenn die verschiedenen Kristallarten nicht für alle Stellungen des Röntgenflecks auf der Probe in gleichen Volumanteilen vorhanden sind. Dieser Effekt sei als „Verteilungseffekt“ bezeichnet.

Für die Schwankung des „wahren Interferenzanteils“ gilt Gl. (7), wobei sich aber in diesem Fall mit  $\psi$  (und  $\varphi$ ) laufend das  $y_a$  und die einzelnen  $y_b$  ändern. Daraus läßt sich ableiten, daß der „Verteilungseffekt“ um so größer ist, je kleiner das Verhältnis  $\mu_a/\mu_m$  ist, d. h. je schwächer die untersuchte Kristallart im Vergleich zur gesamten Probe absorbiert.

Wichtig ist, daß sich hier *nicht* — wie beim „Formeffekt“ — der Streuuntergrund und der „wahre Interferenzanteil“ proportional zueinander ändern! Der Untergrund schwankt nämlich nur (annähernd) mit  $1/\mu_m$ ; deshalb würde z. B. bei einer Probe aus zwei Kristallarten mit gleichem  $\mu$  der Untergrund konstant bleiben, der „wahre“ Anteil würde sich aber laufend mit dem Volumanteil der gemessenen Kristallart ändern.

Für eine graphische Korrektur fehlt hier also die Vergleichsmöglichkeit mit dem Untergrund. Man müßte eine Probe mit völlig gleicher Kornverteilung, aber ohne jede Kornregelung der betrachteten Komponenten zum Vergleich heranziehen, was praktisch undurchführbar ist. Eine rechnerische Intensitätskorrektur wäre sehr kompliziert, zumal zunächst für jede Stellung des Röntgenflecks (in Abhängigkeit von  $\psi$  und  $\varphi$ ) die Flächenanteile der Einzelminerale auf der Probenoberfläche bekannt sein müßten, die man dann den Volumanteilen gleichsetzen könnte.

Bei Proben mit nichtstatistischer Verteilung der Körner verschiedener Kristallarten, besonders mit lagiger Anordnung, sollten deshalb wegen der auftretenden „Verteilungseffekte“ nur in Sonderfällen Schnitte senkrecht zur flächenhaften Paralleltextur (Fläche „s“ nach B. SANDER) für die röntgenographische Gefügeanalyse mit dem Texturgoniometer verwendet werden. *Nach Möglichkeit sind immer Schnitte mit annähernd statistischer Verteilung in der Probenoberfläche zu benutzen, insbesondere also Schnitte // s.* Dies gilt vor allem für die Gefügeuntersuchung von *schwach absorbierenden* Mineralen in stärker absorbierender Umgebung.

Lediglich bei der Gefügeanalyse sehr *stark absorbierender* Minerale in schwach absorbierender Umgebung treten keine zu großen Fehler auf. Diesen Fall wird man manchmal durch Wahl einer geeigneten Wellenlänge erreichen können. Aber auch dann kann die Untersuchung eines Schnittes // s meist viel besser die oft gestellte Frage klären, welche Kristallfläche in die Schieferung s eingeregelt ist, als die eines Schnittes  $\perp$  s. Hier würde ja der



Pol dieser Fläche ohnehin am Rande der Projektion liegen und nicht erfaßt werden. Auch eine bevorzugte Orientierung etwa der  $a$ -Achsen beim Hämatit geht [beim Normalfall einer Einregelung von (0001) in  $s$ , vgl. NEFF und PAULITSCH<sup>68, 69</sup>, K. V. GEHLEN<sup>38</sup>] sicherer aus einer Einmessung des Rhomboeders (10 $\bar{1}$ 4) im Schnitt  $// s$  als aus der einer Prismenfläche im Schnitt  $\perp s$  hervor (vgl. Abb. 5 und 6).

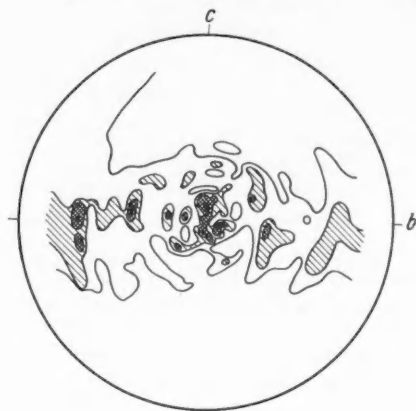


Abb. 5

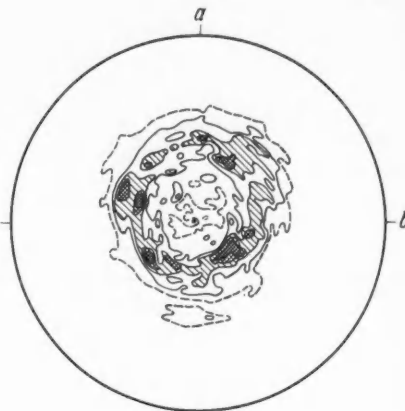


Abb. 6

Abb. 5. Gefügediagramm (stereographische Projektion) eines Hämatit-Derberzes von Grängesberg (Schweden),  $\perp s$  und  $\perp a$  geschnitten, gemessen mit FeK $\alpha$ -Strahlung in (11 $\bar{2}$ 0) bei  $2\theta = 46,0^\circ$ ,  $\tau = 30$  sec. Kurven gleicher Besetzungsdichte („Isopyknen“) beim 1-, 2-, 3- und 4fachen einer willkürlichen Einheit (über dem Streuuntergrund, vgl. Kapitel I, 9). (Gefügekoordinaten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  nach B. SANDER<sup>80</sup>)

Abb. 6. Gefügediagramm des gleichen Hämatit-Derberzes von Grängesberg,  $// s$  geschnitten, gemessen in (10 $\bar{1}$ 4) bei  $2\theta$  (FeK $\alpha$ ) =  $42,1^\circ$ ,  $\tau = 30$  sec, Spiralabstand  $2,5^\circ$ . Isopyknen bei 1 (gestrichelt), 2, 3, 4 und 5 Einheiten

## 6. Ermittlung der Intensitäten aus Registrierkurven

Bei röntgenographischen Gefügemessungen muß man die *Intensität* der reflektierten Strahlung als Maß für die Besetzungsdichte in der eingestellten Raumrichtung verwenden. Bei der exakten Intensitätsbestimmung aus Messungen mit einem Zählrohr-Texturgoniometer treten einige Probleme auf, die im folgenden behandelt werden sollen.

Ein *direktes* Maß für die „wahre“ Intensität liefert (nach Abzug von Nulleffekt und Untergrund) die *Impulszahl* pro Zeiteinheit bei konstanter Proben- und Zählrohrstellung. Solche *Einzelmessungen* müßten jedoch in großer Zahl schon für einen einzigen Reflex durchgeführt werden, so daß diese Art der Messung normalerweise kaum in Frage kommt, wenn man nicht ein automatisch arbeitendes Gerät (etwa wie MUELLER und KNOTT<sup>62</sup>) verwenden kann. Solche Impulszahlungen sind jedoch grundsätzlich einer Intensitätsbestimmung aus Registrierkurven *überlegen*, weil sie die dabei auftretenden Schwierigkeiten ausschalten. Bedingung ist in *beiden* Fällen, daß man den Bereich des linearen Zusammenhangs zwischen wahrer Gesamtintensität und Impulsanzeige nicht verläßt, dessen obere Grenze nach ALEXANDER, KUMMER und KLUG<sup>2</sup> für Geiger-Müller-Zählrohre größenordnungsmäßig bei 500 Impulsen pro Sekunde liegt. Bei höheren Impulszahlen muß eine Korrektur vorgenommen werden.

Bei den *Registrierkurven* unterscheidet man zweckmäßig zwischen Kurven mit Einkristallmaxima, die bei zu geringer Kornzahl auftreten, und Kurven polykristalliner Proben, in denen die einzelnen Einkristallmaxima nicht mehr zu unterscheiden sind (Einkristallmaxima sind nur schmal und oft steil; die Intensität fällt beiderseits praktisch bis auf den Untergrundwert ab).

## a) Kurven mit getrennten Einkristallmaxima

Während die Intensitäten für Strukturberechnungen aus Registrierkurven normaler Zählrohrgoniometer fast direkt aus den Flächen unter den einzelnen Ausschlägen ermittelt werden, ist dies bei Gefügebestimmungen mit dem *Texturgoniometer* nur nach zusätzlichen Korrekturen möglich.

Zunächst ist zu berücksichtigen, daß sich wegen der konstanten Winkelgeschwindigkeit der Probendrehung um  $N$  die *Geschwindigkeit des Durchfahrens gleich langer Kleinkreisbögen* auf der Lagekugel mit wachsendem  $\varphi$  stark vergrößert. Die Einkristallmaxima werden also bei spiraliger Abtastung in der Registrierkurve laufend schmaler und damit die Flächen unter ihnen kleiner, weil die Papiergeschwindigkeit mit der Winkelgeschwindigkeit von  $\psi$  (und  $\varphi$ ) konstant bleibt.

Für Einzelmaxima gleicher „Breite“  $E$  (im Großkreisschnitt auf der Lagekugel) gibt es dabei auf den durchfahrenen Kleinkreis- (oder Spiral-)bögen zwei Extremfälle: Bei einem Maximum im Projektionsmittelpunkt ( $\varphi = 0^\circ$ ) und einem Kleinkreisdurchmesser, der kleiner als die Breite des Maximums ist, findet die volle Probendrehung innerhalb des Maximums statt. Seine Durchlaufzeit und damit seine *Breite in der Registrierkurve* entspricht deshalb mindestens  $\psi = 360^\circ$ . Bei  $\varphi = 90^\circ$  dagegen geht der Kleinkreis in einen Großkreis über, die Breite entspricht dann nur noch  $\psi = E^\circ$ .

Für den Kleinkreiswinkel  $\varepsilon$  eines Maximums der Großkreisbreite  $E$  (im Winkelmaß) gilt nach den Bogenlängen in einem sphärischen Zweieck aus einem Kleinkreis- und einem Großkreisbogen

$$\cos \varepsilon = \frac{\cos E - \cos^2 \varphi}{\sin^2 \varphi} \left[ \text{für } \varphi > \frac{E}{2} \right]. \quad (8)$$

Da  $E$  jedoch relativ klein ist (vgl. S. 353), kann man schon für etwa  $\varphi > 5^\circ$  statt gleicher Großkreis- auch gleiche Kleinkreisbreite  $E'$  für die Einkristallmaxima annehmen und erhält dann eine einfachere Näherungsformel für die Durchlaufzeit  $t_0$  eines Maximums auf der Einheitskugel ( $R = 1$ ):

$$t_0 = \frac{E' \cdot T}{360 \cdot \sin \varphi} \sim \frac{1}{\sin \varphi}. \quad (9)$$

Darin bedeutet  $T$  die Zeit für einen vollen Umlauf um  $N$ .

Über den Faktor  $1/\sin \varphi$  lassen sich also die *Breiten* der Einzelmaxima in der Registrierkurve korrigieren. Die Meßgenauigkeit nimmt allerdings mit wachsendem  $\varphi$  mit der Ablesegenauigkeit ab (bei der Papiergeschwindigkeit 300 mm/h entspricht 1 mm einer Drehung um  $\Delta \varphi = 6^\circ$ ).

Wesentlich genauer ist dagegen die *Höhe (Amplitude)* der Maxima zu messen; sie bildet deshalb auch bei Einkristallmaxima das beste Maß für die *Intensität*. Die Flächen unter den Maxima sind im Gegensatz dazu bei hohen  $\varphi$ -Werten nicht so genau zu bestimmen und müßten außerdem nach *Breite und Höhe* korrigiert werden.

Auch die Höhen der Einkristallmaxima sind nämlich *nicht* direkt proportional zur Intensität; sie müssen ebenfalls in Abhängigkeit von  $\varphi$  korrigiert werden. Diese Tatsache ist bisher noch nicht genügend beachtet worden.

Bevor diese Korrektur abgeleitet werden kann, muß kurz die normale „Breite“ der *Einkristallmaxima* besprochen werden. Hier interessiert diese zunächst nur in Abhängigkeit von  $\psi$  auf den Kleinkreisen (oder Spiralbögen).

Bei Einkristallen tritt hier der für die Reflexform in Abhängigkeit von  $\vartheta$  (vgl. Kapitel I, 8, b) entscheidende Einfluß der Blendenöffnungen zurück, weil während der Drehung der Probenoberfläche um  $\psi$  (bei konstantem  $\vartheta$  und  $\varphi$ ) die betreffende Gitterebene an sich nur jeweils bei einem einzigen Wert von  $\psi$  zur Reflexion in das Zählrohr kommt. Eine geringe

Verbreiterung rührt daher, daß im allgemeinen Fall  $\varphi \neq 0^\circ \neq 90^\circ$  die Gitterebene in unmittelbarer Nähe der eigentlichen Reflexionsstellung noch Randteile des divergierenden Primärstrahlbündels auf Punkte oberhalb der Zählrohrmitte reflektiert.

Entscheidend für die „Breite“ der Einkristallmaxima in der Registrierkurve ist jedoch der *Mosaikbau* der Kristalle; dabei bestehen kontinuierliche Übergänge zu scharf geregelten polykristallinen Aggregaten, gegenüber denen schwer eine Grenze zu ziehen ist. Man kann

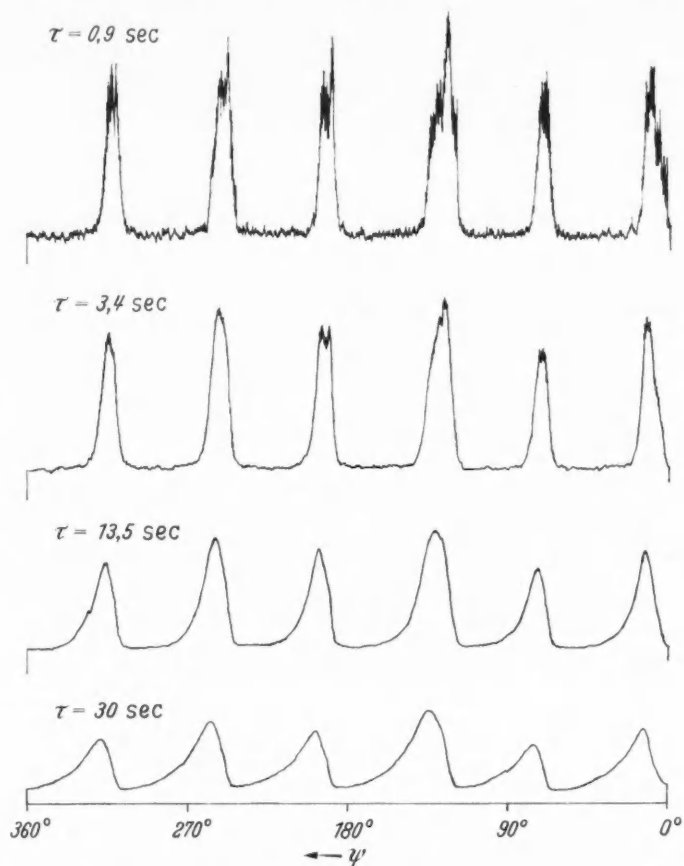


Abb. 7. Wirkung verschiedener Zeitkonstanten  $\tau$  der Dämpfung auf den gleichen Registrierkurvenausschnitt (je eine volle Umdrehung um  $N$ ). Pyrrhotin-Einkristall von Trepča,  $\parallel (0001)$  geschnitten, gemessen in  $(10\bar{1}2)$  bei  $2\theta = 56,3^\circ$  und konstantem  $\varphi = 42,3^\circ$ , FeK $\alpha$ -Strahlung. Pro Umdrehung erscheinen 6 Maxima. Mit wachsendem  $\tau$  nimmt die Höhe der Maxima ab, ihre Spitzen verlagern sich zunehmend etwas nach links (in Richtung der Papierbewegung). Die Flächen unter den Maxima bleiben hier (bei konstantem  $\varphi$ ) gleich.

deshalb kaum eine allgemein gültige „Breite“ angeben. Im Beispiel der Abb. 7 schwankt die Halbwertsbreite der Einkristallmaxima zwischen  $\Delta\psi = 8^\circ$  und  $\Delta\psi = 15^\circ$ ; hier lag allerdings starker Mosaikbau vor. Da andererseits auch berücksichtigt werden muß, daß die Maxima nicht nur zentral geschnitten werden, kann man nur einen ungefähren Mittelwert zugrunde legen, der für die Berechnung der Abb. 9 und 10 zu  $4^\circ$  angenommen wurde. (Eine genaue Definition der „Breite“ ist hier unnötig.)

Der Grund für die Abhängigkeit der Höhe eines Maximums von  $\varphi$  liegt in der vom Gerät durchgeführten Mittelung über die Zahl der Impulse eines bestimmten Zeitraumes, der von einer einstellbaren Zeitkonstanten  $\tau$  abhängt.

Diese Dämpfung bewirkt eine Änderung der Form der Einzelmaxima in der Registrierkurve (vgl. Abb. 7).

Eine solche Dämpfung bedeutet, daß bei einer sprunghaften Änderung eines Impuls-wertes  $A_1$  um  $\Delta A$  der neue Wert  $A_2$  in der Registrierkurve nicht sofort erreicht, sondern nur nach

$$A(t) = A_2 \mp \Delta A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (10)$$

angestrebt wird. Dabei gilt das Minuszeichen für  $A_2 > A_1$ , das Pluszeichen für  $A_2 < A_1$ .

Die Einkristallmaxima erreichen also ihren Höchstwert in der Registrierkurve zu spät; außerdem ist dieser Höchstwert um so kleiner, je größer  $\varphi$  und auch  $\tau$  werden. In Abb. 8 sind eine Intensitätsverteilung um ein Maximum in Richtung  $\varphi$  (proportional zu

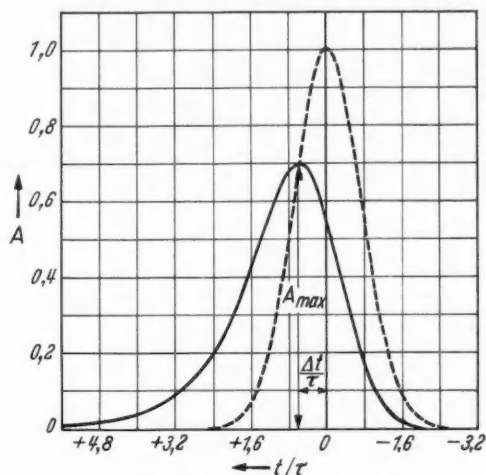


Abb. 8. Theoretische (als Gauß-Verteilung für  $\tau = 0$  sec gestrichelt eingetragen) und verzögerte Form der Einzelmaxima, nach Gl. (11) berechnet für  $t_0/\tau = 1$ , also gültig für Einzelmaxima, die gerade in der Zeit  $\tau$  (sec) durchlaufen werden. ( $A_0 = 1$ )

Tabelle 2. Höhe  $A_{\max}/A_0$  und Verschiebung des Höchstwertes in Bewegungsrichtung  $\Delta t/\tau$  für Einkristallmaxima der tatsächlichen Durchlaufzeit  $t_0/\tau$  (vgl. Abb. 8)

$\frac{t_0}{\tau}$	$\frac{A_{\max}}{A_0}$	$\frac{\Delta t}{\tau}$
5	0,966	0,05
2	0,858	0,22
1	0,695	0,40
0,5	0,495	0,58
0,2	0,265	0,77
0,1	0,149	0,86
0,04	0,066	0,93

einer Gauß-Verteilung angenommen) und die daraus [nach Gl. (11)] abgeleitete meßbare Kurvenform dargestellt.

Qualitative Überlegungen gleicher Art stellte bereits C. WAINWRIGHT<sup>97</sup> an, der aus Messungen mit verschiedenen Zeitkonstanten an vorgegebenen Rechteck- oder Dreieck-Verteilungen ableitete, daß dort der Wendepunkt im Anstieg der Registrierkurve dem Höchstwert der wahren Verteilung entspricht und daß die registrierte Kurve ihren Höchstwert im Schnittpunkt beider Kurven erreicht, wie dies auch Abb. 8 erkennen läßt.

In die gemessene Form der Maxima muß erstens die tatsächliche Form (für die Rechnung als Gauß-Verteilung anzunähern), zweitens die mit wachsendem  $\varphi$  abnehmende Durchlaufzeit für ein Maximum [nach Gl. (8) bzw. (9)] und schließlich die Verzögerung der Registrierung [nach Gl. (10)] eingehen. Man erhält\*

$$A(t) \sim \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{t_0}{\tau} \cdot e^{+\frac{t_0^2}{4\tau^2}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot \left[ \Phi\left(\frac{t}{t_0} - \frac{t_0}{2\tau}\right) + 1 \right]. \quad (11)$$

Darin ist  $t_0$  die Durchlaufzeit für ein Einzelmaximum nach Gl. (9), die also von  $E'$  und  $\varphi$  abhängt. Die Funktion  $\Phi(x)$  („Fehlerintegral“) ist z.B. bei JAHNKE-EMDE<sup>53</sup>, S. 24. tabelliert. Für eine allgemeinere Darstellung mißt man zweckmäßig die Durchlaufzeit  $t_0$  in Einheiten der Zeitkonstanten  $\tau$ ; dann ergeben sich aus Gl. (11) die in Tabelle 2 für einige Werte

\* Für die Ableitung der Gl. (11) danke ich Herrn GÜNTHER V. GEHLEN herzlich.

von  $t_0/\tau$  aufgeführten Zahlenwerte für die Gipfelhöhe des registrierten Maximums (bezogen auf die Höhe des unverzögerten Maximums  $A_0 = 1$ ) und für die seitliche Verschiebung des Gipfels  $\Delta t$  (als Zeit, gemessen in Einheiten von  $\tau$ ).

Eine Korrektur der gemessenen Amplituden und Lagen der Einzelmaxima erfolgt zweckmäßig graphisch. In Abb. 9 und 10 sind deshalb  $A_{\max}/A_0$  und  $\Delta t$  in Abhängigkeit von  $\varphi$  und für verschiedene Werte von  $\tau$  aufgetragen.

Die Verschiebung der Maxima auf den Kleinkreisen ist nach Abb. 10 nur bei kleinem  $\varphi$  und großem  $\tau$  stärker. Da jedoch der Umfang der Kleinkreise bei kleinem  $\varphi$  nur gering ist, bleibt auch dort die Verschiebung auf den Kleinkreisbögen klein, und man kann deshalb im allgemeinen diesen Einfluß vernachlässigen.

Dagegen muß die Abhängigkeit der Amplituden von  $\varphi$ , die nach Abb. 9 insbesondere bei größerem  $\tau$  sehr stark ist, unbedingt berücksichtigt und korrigiert

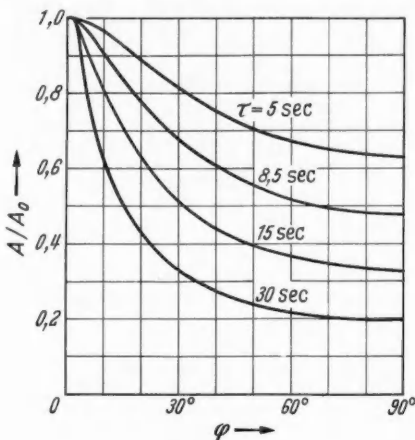


Abb. 9

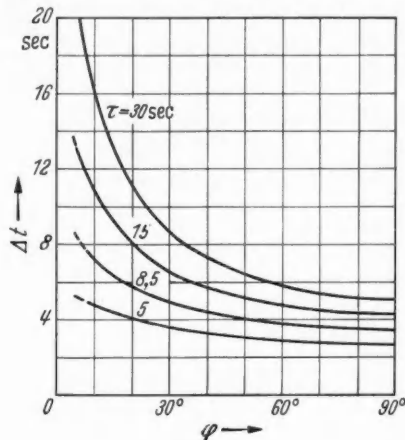


Abb. 10

Abb. 9. Abhängigkeit der Höhen  $A_{\max}$  (bezogen auf  $A_0 = 1$ ) in Registrierkurven für Einkristallmaxima der Breite  $E = 4^\circ$  von  $\varphi$ , nach Gl. (11) berechnet für  $T = 720$  sec und verschiedene Werte von  $\tau$

Abb. 10. Verschiebung der Gipfel von Einkristallmaxima in Bewegungsrichtung in Registrierkurven, als Zeit  $\Delta t$  nach Gl. (11) berechnet für  $E = 4^\circ$ ,  $T = 720$  sec und verschiedene Werte von  $\tau$

werden. Um den Fehler klein zu halten, wird man deshalb einen niedrigen Wert für die Zeitkonstante  $\tau$  verwenden.

### b) Kurven ohne unterscheidbare Einkristallmaxima

Im anzustrebenden Normalfall einer Gefügemessung (bei ausreichender Kornzahl) sind jedoch die Einkristallmaxima in der Registrierkurve *nicht mehr zu unterscheiden*. Dann ist von den drei möglichen Bestimmungsstücken für die Intensität (Fläche, Breite und Höhe) nur noch die *Höhe (Amplitude)* übrig, so daß man diese zwangsläufig für die Intensitätsbestimmung verwenden muß.

Da für eine Korrektur der Amplituden keine normale Form eines Maximums mehr zugrunde gelegt werden kann, könnte man nun für verschiedene mögliche Formen der wahren Maxima Rechnungen analog der zu Gl. (11) führenden anstellen und die zugehörigen meßbaren Formen ableiten. Die Kompliziertheit dieser Rechnungen und besonders auch die Schwierigkeit der für die Auswertung einer gemessenen Registrierkurve nötigen Umkehrung machen jedoch eine schnelle Durchführung im Rahmen einer normalen Gefügeanalyse unmöglich.

Ein solches Vorgehen ist auch nicht erforderlich, weil sich das Problem wesentlich vereinfachen läßt. Schon C. WAINWRIGHT<sup>97</sup> leitete qualitativ ab, daß von zwei dicht nebeneinander liegenden Einzelmaxima das zweite wesentlich höher registriert wird als das erste.

Je länger also ein höherer Intensitätswert andauert, um so genauer wird der registrierte Wert sein.

Maßgebend ist vor allem die *Zeit*, während der ein bestimmter Intensitätswert konstant bleibt. Mit zunehmender Breite der Maxima nimmt also der Fehler der Registrierung schnell ab, so daß die *Höhe des allgemeinen Impulsniveaus* bei Kurven polykristalliner Proben mit breiten Maxima doch *annähernd richtig* wiedergegeben wird, wenn  $\tau$  klein ist.

Da jedes Maximum in der Registrierkurve mindestens von *einem* Einkristallmaximum stammen muß, kann man aus Gl. (9) und (10) den höchsten Wert für  $\tau$  ableiten, bei dem noch

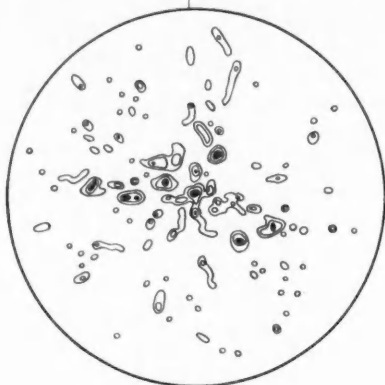


Abb. 11



Abb. 12

Abb. 11. Gefügediagramm eines Pyrit-Derberzes, Grube Bayerland bei Waldsassen (Opf.), M-Lager, 160 m-Sohle,  $\parallel s$  geschnitten ( $b$  nicht sicher erkennbar). Gemessen in  $(200)$  bei  $2\theta$  ( $\text{FeK}\alpha$ ) =  $42,0^\circ$ ,  $\tau = 8,5$  sec, Spiralabstand  $2,5^\circ$ . Isopyknen bei 0, 1 und 2 Einheiten. (Für den Vergleich mit Abb. 12 sind die Höhen der Einkristallmaxima *nicht* nach Abb. 9 korrigiert worden)

Abb. 12. Wie Abb. 11, nur mit  $\tau = 30$  sec gemessen; Isopyknen bei 1, 2, 3 und 4 Einheiten

alle reellen Maxima mit einem relativen Fehler etwa von  $\pm 5\%$  registriert werden. Er ergibt sich in diesem Fall zu  $\frac{1}{3}$  der Durchlaufzeit eines Einkristallmaximums und beträgt für  $E = 4^\circ$ ,  $T = 720$  sec und  $\varphi = 70^\circ$   $\tau_{\text{max}} = 2,8$  sec.

Bei so *kleinen* Zeitkonstanten treten aber auch nicht reelle Schwankungen in der Registrierkurve auf (vgl. Abb. 7). Zu *große* Zeitkonstanten bringen dagegen unnötige Fehler in die Darstellung (vgl. Abb. 11 und 12!).

Wichtig ist also die richtige Wahl der *Zeitkonstanten*  $\tau$ ; am günstigsten ist ein mittlerer Wert um 5 sec.

Da die Verschiebung der Maxima wie bei den Einkristallmaxima vernachlässigt werden kann und auch die Höhen bei polykristallinen Proben annähernd richtig registriert werden, kann man deshalb bei Registrierkurven, in denen Einkristallmaxima nicht mehr zu unterscheiden sind, doch *die unkorrigierten Amplituden als Maß für die Intensität verwenden* (bei  $\tau \approx 5$  sec und bis  $\varphi = 70^\circ$ ).

Allerdings zeigt die Registrierkurve bei kleinem  $\varphi$  (wegen der dort größeren Durchlaufzeit gleich breiter Maxima) wesentlich *mehr Einzelheiten* in Form schmalerer Maxima als bei großem  $\varphi$ ! Diese schmalen Maxima sind jedoch bei Gefügeuntersuchungen meist ohnehin nicht reproduzierbar.

In den äußeren Bereichen des Gefügediagramms gehen schmalere Maxima zum Teil auch dadurch verloren, daß bei der üblichen (und zweckmäßigen) Darstellung der Intensitätswerte durch Linien gleicher Besetzungsdichte (Isopyknen) nur ein Teil der Schwankungen der Registrierkurve wiedergegeben werden kann. Davon werden jedoch meist nur die nicht reproduzierbaren Einzelheiten betroffen (vgl. Kapitel I, 9).



Wegen der annähernd richtigen Wiedergabe der allgemeinen Besetzungsdichte sind jedenfalls deutliche Maxima im Zentrum eines Gefügediagramms einer *polykristallinen* Probe auch in der Höhe als reell anzusehen. Ihr Auftreten bei Schnitten  $\parallel s$  gibt also an, daß die dem gemessenen Reflex entsprechende Gitterebene in die  $s$ -Fläche der Probe eingeregelt ist (vgl. Abb. 13 und 14).

Grundsätzlich könnte man die Abhängigkeit der Durchlaufzeit einer bestimmten Breite der Maxima von  $\varphi$  durch ein Gerät ausschalten, bei dem sich die Drehgeschwindigkeit um  $N$  mit wachsendem  $\varphi$  laufend verringert, so daß in gleicher Zeit gleiche Kleinkreis- bzw. Spiralbogenlängen durchlaufen werden. Dieser apparative Aufwand würde sich jedoch kaum lohnen.



Abb. 13



Abb. 14

Abb. 13. Pyrit-Derberz, Grube Bayerland, wie Abb. 11 und 12, jedoch gemessen in (111) bei  $2\theta$  (FeK $\alpha$ ) =  $37,0^\circ$ ,  $\tau$  = 8,5 sec. Isopyknen bei 1 (gestrichelt), 2, 3, 4, 5 und 6 Einheiten.

Der Pyrit ist hier teilweise annähernd mit (111) in  $s$  eingeregelt

Abb. 14. Sphalerit-reiches Derberz, Grube Rammelsberg bei Goslar, Neues Lager, westl. Teil, 10. Firste,  $\parallel s$  geschnitten ( $b$  nicht sicher erkennbar). Sphalerit (Zinkblende), gemessen in (111) bei  $2\theta$  (FeK $\alpha$ ) =  $35,5^\circ$ ,  $\tau$  = 8,5 sec. Isopyknen bei 9 (gestrichelt), 10, 11, 12, 13 und 14 Einheiten. Die Zinkblende ist hier ebenfalls, allerdings nur schwach, teilweise mit (111) in  $s$  eingeregelt\*

Ein einfacherer Weg der Erhöhung der Meßgenauigkeit liegt in einer Verlangsamung der Probendrehung (Erhöhung von  $T$ ). Bei der Apparatur von A. H. GEISLER<sup>40</sup> erfolgt z. B. nur 1 Umlauf in 48 min.

Eine Erhöhung der Meßgenauigkeit bei größerem  $\varphi$  kann man schließlich auch durch eine Kombination der Meßdaten für mehrere orientiert zueinander geschnittene Proben erreichen, die jeweils nur in einem inneren Bereich mit kleinem  $\varphi$  ausgemessen werden. Der Umständlichkeit halber wird aber dieses Verfahren — bei dem z. B. MUELLER und KNOTT<sup>62</sup> 7 Proben für einen Quadranten der Projektion benutzten — nur in Sonderfällen in Betracht kommen.

#### c) Bedeutung des Abstandes der Registrierspiralen bzw. -kleinkreise auf der Lagekugel

Auch aus einem weiteren Grund dürfen kleine Einzelheiten der Registrierkurve nicht überbewertet werden: der Abstand der auf der Lagekugel abgefahrenen Spiralwindungen beträgt beim Siemens-Texturgoniometer unter den angegebenen Bedingungen  $\Delta\varphi = 5^\circ$  (wie auch bei anderen Zählrohrverfahren). Da aber jeweils nur eine „Bandbreite“ von  $\Delta\varphi < 1^\circ$  erfaßt wird (vgl. H. NEFF<sup>64</sup>; gegeben durch die Spaltblendenöffnung), werden die dazwischen liegenden Bereiche der Lagekugel überhaupt nicht ausgemessen. Ein Verbinden von zu schmalen Einzelmaxima auf benachbarten Spiral- oder Kleinkreisbögen zu Isopyknen führt deshalb bei der Konstruktion des Gefügediagrammes (vgl. Kapitel I, 9) oft zu Fehlern.

\* Ein Chalkopyrit(Kupferkies)-Gefüge aus der gleichen Lagerstätte lieferte bei Registrierung in (112)<sub>tetrag.</sub>  $\sim$  (111)<sub>kub.</sub> ein ähnliches Bild.

Besonders störend macht sich die Nichterfassung der Zwischenbereiche bei Kurven mit *getrennten* Einkristallmaxima bemerkbar, weil man hier oft die Maxima nicht im Zentrum trifft und eventuell sogar manche nicht berührt, so daß diese gar nicht zur Registrierung kommen. Vor allem hier muß man deshalb den Kurvenabstand auf der Lagekugel enger legen; dies geschieht bei spiraliger Abtastung am besten dadurch (H. NEFF<sup>64</sup>), daß man zusätzliche Registrierungen mit anderem  $\psi$ -Anfangswert durchführt, also etwa außer mit  $\psi_0 = 0^\circ$  auch mit  $\psi_0 = 180^\circ$  (Spiralabstand dann  $\Delta\varphi = 2,5^\circ$ ) oder mit  $\psi_0 = 0, 90, 180$  und  $270^\circ$  ( $\Delta\varphi = 1,25^\circ$ ). Die Dauer der Messung wird dadurch allerdings verdoppelt bzw. vervierfacht.

Beim Siemens-Texturgoniometer muß man bei Aufnahme mehrerer Spiralen darauf achten, daß in jedem Fall die Ausgangsstellungen des  $\varphi$ -Teilkreises und die des zugehörigen Schrittschaltwerkes wieder die gleichen sind, weil sonst eventuell die Meßwerte der einzelnen Spiralen nicht genau im Gefügediagramm zusammenpassen. Die Diskontinuitäten durch den Antrieb mit Schrittschaltwerken machen sich sonst bei diesem Gerät nicht bemerkbar, wie schon H. NEFF<sup>64</sup> angab. Man kann hier übrigens auch die Winkelgeschwindigkeit von  $\psi$  verdoppeln und dadurch schon bei einer einzigen Registrierung einen Spiralabstand von  $2,5^\circ$  erreichen; die Meßgenauigkeit ist dann aber wesentlich geringer.

Bei Kurven *ohne* unterscheidbare Einkristallmaxima genügt es dagegen oft, nur eine einzige normale Spirale auszumessen, weil diese schon die breiten Regelungsmaxima mit ausreichender Genauigkeit zeigt. Hier wird man dann aber bei kleinem  $\varphi$  zu schmale Maxima (etwa unter  $\Delta\psi = 5^\circ$ ) zeichnerisch eliminieren und nicht im Gefügediagramm zur Darstellung bringen (vgl. Kapitel I, 9).

## 7. Weitere Bedingungen für die Probenbeschaffenheit

### a) Kornzahl und Korngröße

Die beiden in Kapitel I, 6 betrachteten Fälle von Registrierkurven unterscheiden sich durch die Kornzahl der untersuchten Kristallart. Um den Idealfall eines auch in Einzelheiten reproduzierbaren Gefügediagramms zu erreichen, muß eine bestimmte Mindestzahl von Körnern ausgemessen werden. Nach F. HAESSNER<sup>45</sup> sind bei nicht zu schlechter Regelung  $10^4$ – $10^5$  Körner erforderlich. Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit ist dabei vor allem auch eine homogene Verteilung der Körner der betreffenden Kristallart in der Probe in bezug auf ihre Kornorientierung, d. h. ein in allen größeren Teilbereichen der Probe gleicher Grad der Gefügeregelung („Tropie“ nach B. SANDER<sup>80</sup>; vgl. auch D. HOENES<sup>49</sup>).

Bei einer vom Röntgenbündel bestrichenen Probenfläche von etwa  $100 \text{ mm}^2$  bei einem monomineralischen Erz würde eine Mindestzahl von  $10^4$  Kristallen bei *gleich großen* Kornanschnitten einen maximalen Kornanschnitt-Durchmesser von je  $0,1 \text{ mm}$  bedeuten. Da diese Voraussetzung aber auch bei einheitlicher Korngröße nicht zu erfüllen ist (zum quantitativen Zusammenhang zwischen Kornanschnitt- und Korngrößenverteilung vgl. MÜNZNER und SCHNEIDERHÖHN<sup>63</sup>), müßte der mittlere Korndurchmesser noch kleiner sein. Zwar kommen gelegentlich so feinkörnige Erze vor; meist liegen aber die Korngrößen oft wesentlich höher.

Man muß deshalb bei Proben, die im bestrahlten Bereich weniger als rund  $10^4$  Kristalle enthalten, von vornherein damit rechnen, daß die erhaltenen Gefügediagramme *nicht in allen Einzelheiten reproduzierbar* sind! Dies gilt vor allem auch bei Proben mit verschiedenen Korngrößenklassen desselben Minerals.

Wichtig ist beim Texturgoniometer außerdem, daß sich die Lage des Röntgenflecks auf der Probenoberfläche laufend mit  $\psi$  ändert, bei jeder Änderung von  $\varphi$  auch seine Größe! Diese Abhängigkeit, die schon beim „Verteilungseffekt“

(Kapitel I, 5, d) berücksichtigt werden mußte, ist besonders groß im Normalfall einer Registrierung mit Parallelverschiebung der Probenoberfläche. Für die bereits in Abb. 3 verwandten apparativen Daten ist in Abb. 15 die Abhängigkeit der Fläche  $F'$  von  $\varphi$  nach Gl. (5) dargestellt.

Ein mit dem Texturgoniometer ermitteltes Gefügediagramm bezieht sich also — im Gegensatz etwa zu optischen Messungen oder zu photographischen Röntgentexturaufnahmen mit stehender Probe — *nicht* auf eine bestimmte Probenfläche, sondern es werden *sowohl* während einer Probendrehung um  $N$  *als auch* während der Probenneigung um  $K$  *laufend verschiedene Teile der Probenoberfläche ausgemessen*, die sich nur in einem mittleren Bereich überschneiden (und bei konstantem  $\varphi$  nach jeweils  $\psi = 180^\circ$  wiederholen). Gerade aus diesem Grund ist von einer Ausmessung von Proben mit Verteilungsgruppen — sowohl der Kornarten wie auch der Kornorientierungen! — nach dieser Methode dringend abzuraten und vor einer Überbewertung der Genauigkeit einzelner Maxima zu warnen. Es kann der Fall eintreten, daß z. B. von einem Kristall, der nur während eines kleinen Drehbereiches berührt wird, nur einzelne Maxima registriert werden, die übrigen wegen der Kristallsymmetrie zu erwartenden aber nicht!

Innerhalb eines Kreises mit dem Durchmesser  $D$  [nach Gl. (4), Abb. 3] um die Probenmitte muß deshalb die Probe nicht nur homogen im Hinblick auf die Verteilung der untersuchten Kristallart, sondern auch *homogen in bezug auf den Grad der Gefüge-  
regelung* (die „Tropie“) dieser Kristallart sein, wenn nicht das Gefügediagramm nur ungenaue Daten für die Regelung liefern soll. Starke Abweichungen von der Homogenität sind am besten bei der mikroskopischen Untersuchung der zu messenden Anschliffe (vgl. Kapitel II, 1) festzustellen.

Die Betrachtungen über die Kornzahl und Korngröße sind zunächst nur für die Probenoberfläche durchgeführt worden. Für die Frage, wie weit auch unter der Oberfläche liegende Körner berücksichtigt werden müssen, ist das Verhältnis von Korngröße zu Eindringtiefe maßgebend. Für die (senkrecht zur Probenoberfläche zu messende) *Eindringtiefe*  $l$  gilt, daß nur 1% der „wahren“ Intensität aus Tiefen reflektiert wird, für die

$$e^{-2\mu l \sin \theta \cdot \cos \varphi} < 0,01$$

ist. (Gegenüber den Formeln in den Lehrbüchern muß hier zusätzlich die Abhängigkeit von  $\varphi$  durch den Faktor  $\cos \varphi$  zum Ausdruck gebracht werden). Für die Eindringtiefe  $l$  erhält man daraus für mittlere Werte von  $\theta = 25^\circ$  und  $\varphi = 40^\circ$

$$l_{1\%} \approx \frac{2,3 \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi}{\mu} \approx \frac{0,75}{\mu} \text{ [cm]}$$

und damit größenordnungsmäßig Beträge von 0,01 cm (für  $\mu = 75$ ) bis 0,001 cm (für  $\mu = 750$ ). Da die Korngrößen meist nicht wesentlich kleiner sind, gelten die Überlegungen zur

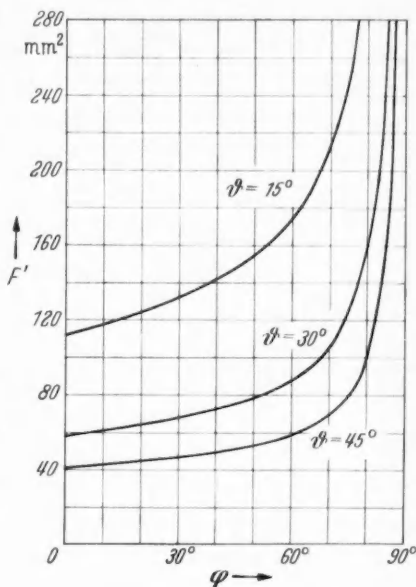


Abb. 15. Abhängigkeit der vom Röntgenstrahl während einer Parallelverschiebung der Probe bestrichenen Fläche  $F'$  (Abb. 2) von  $\varphi$ , für drei verschiedene Glanzwinkel  $\theta$  und  $h = 0,6$  mm,  $b = 1,85$  mm (vgl. Abb. 3) und  $P = 15,0$  mm berechnet aus Gl. (5)

Kornzahl und Korngröße auch noch bei Berücksichtigung der endlichen Eindringtiefe der Röntgenstrahlung.

### b) Oberflächenzustand der Probe

Auf die Bedeutung des Oberflächenzustandes der untersuchten Probe für die Genauigkeit der Gefügemessungen wies schon F. HAESSNER<sup>45</sup> hin. Bei Erzen kommen allerdings Oberflächenbereiche der gleichen Kristallart mit abweichendem Gefüge, wie sie bei Metallen durch den Verarbeitungsprozeß erzeugt sein können, normalerweise nicht vor. Auch bei Erzen muß jedoch die Probe weitgehend eben (am besten poliert) sein; Oxydationskrusten oder sonstige störende Überzüge sind zu entfernen.

Im Normalfall einer Erzgefügemessung wird man schon mikroskopisch untersuchte *Anschliffe* als Proben verwenden. Die kleinen Bakelitringle für die Schleif- und Poliermaschine nach G. REHWALD<sup>77</sup> (40 mm Durchmesser, 15 mm Höhe) sind allerdings für ein direktes Aufsetzen auf das Siemens-Texturgoniometer zu hoch. Man kann sie aber nach Verkürzen des die Probe tragenden Stiftes und Absägen oder Abschleifen des Ringes von der Unterseite her (um etwa 4 mm) ohne Schwierigkeiten verwenden. (Es soll in diesem Fall noch ein Rest der Bohrungen für die Mitnehmerplatten der Maschine übrigbleiben, damit die Anschliffe bei Bedarf damit nachgeschliffen oder überpoliert werden können.)

Bei der Gefügemessung zu kleiner Proben (vgl. Kapitel I, 5, a) in Anschliffingen ist zu beachten, daß „Verteilungseffekte“ mit dem Kunstharz auftreten und daß dieses diffuse Interferenzen zeigt. Auch in diesem Fall ist die Verwendung kreisrunder und genau zentrierter Proben anzuraten.

## 8. Apparative Fehlerquellen

### a) Mangelhafte Justierung der Probe

Eine wesentliche Fehlerquelle bei Gefügemessungen mit dem Texturgoniometer ist eine *mangelhafte Justierung* der Probenoberfläche zum Röntgenstrahl und zur Rotationsachse.

Einmal kann die Probenoberfläche in der Aufsetzstellung ( $\varphi = 90^\circ$ ) zu hoch oder zu tief gegenüber der (horizontalen) Ebene des Röntgenstrahls liegen. Diese Fehlermöglichkeit ist beim Siemens-Texturgoniometer durch eine mitgelieferte Justierhilfe (von oben einsetzbare Andruckplatte) weitgehend ausgeschaltet. Ähnliche, nur umständlichere Justierhilfen wurden für diesen Zweck bereits von CHERNOCK, MUELLER, FISH und BECK<sup>21</sup> und von J. SINGER<sup>91</sup> entwickelt, nachdem CHERNOCK und BECK<sup>20</sup> die dabei möglichen Fehler eingehend untersucht hatten.

Wichtig ist vor allem die zweite Fehlermöglichkeit: Die Probenoberfläche kann in der Aufsetzstellung *zur Ebene des Röntgenstrahls geneigt*, also schief aufgesetzt sein. Die Probennormale fällt dann nicht mehr mit der Drehachse  $N$  zusammen, sondern führt bei der Drehung Präzessionsbewegungen um  $N$  aus, was vor allem bei großem  $\varphi$  zu starken Intensitätsschwankungen führen kann. Ihr Ausmaß schon bei kleinen Justierfehlern zeigt Abb. 16.

Eine solche Dejustierung kann beim Siemens-Texturgoniometer daher rühren, daß bei der dem Verf. zur Verfügung stehenden Ausführung der Probenschlitten auf einer Seite durch ein federndes Lager gehalten wird. Beim Andrücken der mit Klebwachs befestigten Probe kann dieses Lager nachgeben und der Schlitten auf den unter  $45^\circ$  geneigten Gleitflächen einseitig abrutschen. Die maximal entstehende Dejustierung beträgt dabei  $\delta \approx 2^\circ 10'$ .

Zur *Abhilfe* kann man vor dem Andrücken der Probe Blechstücke geeigneter Stärke auf beiden Seiten zwischen Schlitten und Schlittenträger unterschieben. Besser ist eine kleine apparative Änderung: Man ersetzt am einfachsten das federnde Gleitlager durch ein festes, an den Schlitten angeschraubtes, das man zweckmäßig aus Kunststoff (Hartgewebe) herstellt. Die horizontale Justierbarkeit geht dadurch nicht verloren, nur die Erdung des

Schlittens. Man muß diese durch eine Kontaktfeder wieder herstellen, damit nicht bei Gebrauch der Nullmarke (für die Drehung um  $N$ ) des Siemens-Kompensographen störende Ausschläge in der Registrierkurve auftreten.

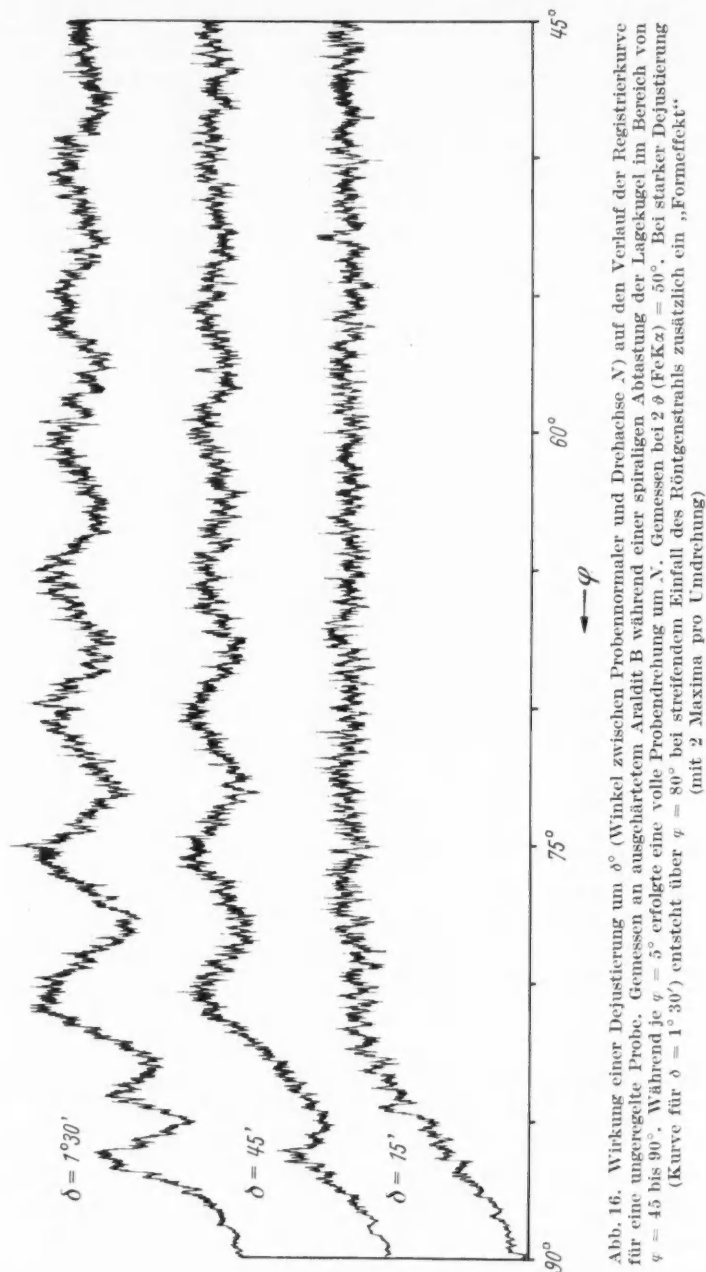


Abb. 16. Wirkung einer Defjustierung um  $\delta^\circ$  (Winkel zwischen Probennormaler und Drehachse  $N$ ) auf den Verlauf der Registrierkurve für eine unregelmäßige Probe. Gemessen an ausgehärtetem Araldit B während einer spiralförmigen Abtastung der Lagekugel im Bereich von  $\varphi = 45$  bis  $90^\circ$ . Während je  $\varphi = 5^\circ$  erfolgte eine volle Probendrehung um  $N$ . Gemessen bei  $2\theta (\text{FeK}\alpha) = 50^\circ$ . Bei starker Defjustierung (Kurve für  $\delta = 1^\circ 30'$ ) entsteht über  $\varphi = 80^\circ$  bei streifendem Einfall des Röntgenstrahls zusätzlich ein „Formeffekt“ (mit 2 Maxima pro Umdrehung)

Die zweite Fehlerquelle einer Verkipfung der Probenoberfläche liegt in der Befestigung der Probe. Das Befestigungsmittel kann schon beim Entfernen der Andruckplatte nachgeben, insbesondere aber auch während der Messung, bei der ja die Probe laufend hin- und herbewegt



wird. Eine solche Dejustierung tritt besonders bei schwereren Anschliffen nicht selten bei kleinen  $\varphi$ -Werten auf.

Das Befestigungsmittel muß beim Andrücken plastisch sein und gut haften, darf aber während der Messung nicht plastisch bleiben. Bei den Messungen des Verf. erwies sich Klebwachs als am geeignetsten; man muß nur darauf achten, daß die Raumtemperatur bei der Messung nicht über 20° C steigt. Eine Befestigung mit Klebmitteln hoher Erweichungstemperatur (Siegelack o. a.) wäre nur außerhalb des Goniometers mit einem auswechselbaren Probenhalter und einem zu entwickelnden besonderen Justiergerät durchführbar.

Derartige Dejustierungen der Probenoberfläche erzeugen in der Registrierkurve jeweils ein *Maximum* pro Probendrehung, im Gegensatz zum Form- und zum Verteilungseffekt, bei denen je *zwei* Maxima pro Umdrehung entstehen. Die Größe der Ausschläge nimmt mit steigendem  $\varphi$  laufend zu (vgl. Abb. 16).

Es ist also notwendig, nach dem Andrücken — und eventuell auch während der Messung, insbesondere nach Unterbrechung über Nacht — die Justierung der Probenoberfläche genau zu *kontrollieren*. Im Normalfall genügt hierfür eine kleine leichte Libelle, die man auf die Probenoberfläche bei  $\varphi = 90^\circ$  auflegt und während einer Probendrehung (von Hand) beobachtet. (Das Goniometer wie auch der Probenträger sind ja ohnehin mit der eingebauten und der aufsteckbaren Libelle horizontal einjustiert.)

Eine empfindliche Kontrolle besteht auch in einer Messung des *Streuuntergrundes* (der in gleicher Weise wie die „wahre“ Intensität vom Dejustierungseffekt betroffen wird) bei hohen  $\varphi$ -Werten, weil sich hier schon geringe Dejustierungen durch starke Intensitätsschwankungen bemerkbar machen (Abb. 16). Es ist deshalb zu empfehlen, vor und nach jeder Messung eine Vergleichsmessung des Untergrundes (außerhalb der Reflexe) etwa bei konstantem  $\varphi = 80^\circ$  über mindestens eine Probendrehung vorzunehmen.

Die in diesem Abschnitt behandelten Fehler durch mangelhafte Justierung der Probe fallen bei einer anderen Konstruktion des Probenhalters nach GREWEN, SEGMÜLLER und WASSERMANN<sup>44</sup> praktisch völlig weg, weil hier die Probe von hinten gegen einen festen Ring am Probenträger gedrückt wird. Dieses Prinzip der Befestigung läßt sich jedoch bei einem Goniometer mit *zwei* gleichzeitigen Probenbewegungen (spirale Abtastung) nur schwer verwirklichen. Beim Verfahren von GREWEN, SEGMÜLLER und WASSERMANN findet nur eine Probenbewegung auf Kleinkreisen der Lagekugel statt, während die Neigung der Probe um  $\varphi$  schrittweise mit der Hand eingestellt wird. Diese Art der Bewegung kann aber durch einen Umschaltmechanismus (z. B. bei A. H. GEISLER<sup>40</sup>) auch automatisiert werden.

#### b) Weitere apparative Fehlerquellen, insbesondere der Blendenöffnungen

Die Öffnung der einzelnen Blenden am Texturgoniometer ist nicht nur maßgebend für die Einhaltung der Grundbedingung beim Reflexionsverfahren nach L. G. SCHULZ, daß die gesamte reflektierte Intensität vom Zählrohr aufgenommen werden muß [vgl. Gl. (1)], sie beeinflusst auch stark die *Form der Reflexe in Abhängigkeit von  $\vartheta$* , die für die Wahl des Glanzwinkels und damit für die Vermeidung von Koinzidenzen mit Fremdreflexen wichtig ist (vgl. Kapitel I, 12).

Für die *Reflexform* gelten hier zunächst alle linienverbreitenden Faktoren, wie sie für Messungen mit normalen Zählrohrgoniometern etwa bei KLUG u. ALEXANDER<sup>54</sup>, S. 246 ff., oder bei H. NEFF<sup>67</sup>, S. 200 ff. eingehend behandelt sind. Bei Messungen mit dem Texturgoniometer überwiegt davon jedoch der Einfluß der *Blendenöffnungen*, insbesondere des Zählrohrspaltes, bei weitem.

Im Gegensatz zum normalen Zählrohrgoniometer wird hier ja die *Breite der Zählrohrblende möglichst groß* gewählt, damit während der zunehmenden Neigung um  $\varphi$  möglichst lange das gesamte reflektierte (und zunehmend divergierende) Röntgenbündel vom Zählrohr aufgenommen werden kann. Nur dann ist eine einfache Auswertung der erhaltenen Registrierkurven für die Konstruktion eines Gefügediagrammes möglich; Korrekturen für den an der Zählrohrblende verlorengehenden Anteil wären nur schwierig durchzuführen.



Die Form eines in Abhängigkeit von  $2\theta$  mit dem Texturgoniometer gemessenen Reflexes zeigt Abb. 17. Die Halbwertsbreite bleibt trotz variabler Aperturbrendenbreite praktisch konstant (etwa  $3,0-3,5^\circ$ ) und entspricht praktisch der Breite der Zählrohrblende in Winkelgraden (im Beispiel 10 mm Breite bei innerer Stellung des Zählrohrs). Dies rührt daher, daß so lange Strahlung an einer bestimmten Stelle des Goniometerumfanges registriert werden kann, wie die Zählrohröffnung diese Stelle durchläuft.

Wichtig ist aber auch die *Breite der Aperturblende*, von der die Intensitätsunterschiede in Abb. 17 herrühren. Sie bestimmt die Breitendivergenz des primären Röntgenbündels. (Es wird hier von den Verhältnissen bei Verwendung des Strichfocus der Röntgenröhre ausgegangen). Bei einer kontinuierlichen Bewegung von Probe und Zählrohr (wie beim normalen Zählrohrsgoniometer, bei der das Zählrohr um den doppelten Winkel gegenüber der Probe gedreht wird) reflektiert ein Einkristall wegen dieser Divergenz so lange unter einem bestimmten Glanzwinkel, wie der Kristall selbst um einen  $\theta$ -Wert gleich dem vollen Divergenzwinkel  $2\Delta$  des Primärstrahlbündels gedreht wird. Damit das Zählrohr dabei noch die gesamte auf die Zählrohrblende fokussierte Strahlung aufnehmen kann, dürfte dann der Drehbetrag der Probe und damit auch der Winkel  $2\Delta$  nicht größer als die halbe Breite der Zählrohrblende im Winkelmaß sein. Diese Bedingung (die wegen der Defokussierung bei ebenen Proben noch zu verschärfen wäre) gilt aber nur bei einer Proben- und Zählrohrbewegung in Richtung  $\theta$ . Im Normalfall der Messung mit dem Texturgoniometer bleibt das Zählrohr *stehen*, und es läßt sich dann keine strenge Bedingung für die Breite der Aperturblende ableiten. Wegen der mit wachsendem  $2\Delta$  stark zunehmendem Defokussierung (Abweichung von der strengen Seemann-Bohlin-Bedingung) sollte die Aperturblende jedoch nicht zu weit geöffnet werden.

Eine zweite Bedingung für die Aperturbrendenbreite besteht darin, daß bei polykristallinen Proben der gleichzeitig erfaßte Winkelbereich auf den Kleinkreisen oder Spiralbögen in  $\psi$  gleich  $2\Delta$  ist. Damit keine zu starke „Verschmierung“ der Regelungsmaxima eintritt, sollte  $2\Delta$  nicht größer als etwa die Hälfte der angenommenen mittleren Breite eines Einkristallmaximums ( $E = 4^\circ$ ) sein, damit solche Maxima nicht merklich verbreitert werden (vgl. Kapitel I, 6, a).

Aus Intensitätsgründen (s. Abb. 17) sollte aber die Aperturbrendenbreite auch nicht zu eng gewählt werden. Werte von 1–2 mm sind für die benutzte Anordnung am günstigsten.

Die *Höhe der Aperturblende* dient zur Parallelisierung des Röntgenbündels vor der festen Spaltblende; sie sollte nicht kleiner sein als die der Spaltblende (0,5 mm), aber auch nicht wesentlich größer.

Die *Höhe der Zählrohrblende* schließlich wird man wegen der mit  $\varphi$  zunehmenden Defokussierung (vgl. Kapitel I, 4) nicht zu klein wählen; sie kann ebenso wie die Breite 10 mm betragen.

Eine weitere apparative Bedingung ist die weitgehende *Monochromasie* der verwandten Röntgenstrahlung. Ein instruktives Beispiel einer Störung einer Gefügeuntersuchung durch Strahlung fremder Wellenlänge beschrieb A. H. GEISLER<sup>41</sup>. Wegen der möglichen Anregung von Fluoreszenzstrahlung erfolgt

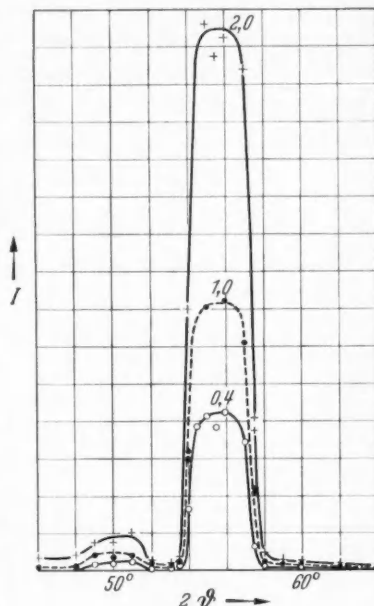


Abb. 17. Form eines Reflexes in Abhängigkeit von  $2\theta$  und Aperturbrendenbreite (in Millimeter angegeben), gemessen an Pyrrhotin-Einkristall, Trepča, || (0001) geschnitten, in Einzelmessungen bei konstantem  $\varphi = 45^\circ$ ,  $\tau = 8,5$  sec, FeK $\alpha$ -Strahlung. Aperturblende und Zählrohr in innerer Stellung, Strichfocus. Als Intensität  $I$  ist der Registrierkurvenauschlag in willkürlichen Einheiten aufgetragen. (Das kleine Maximum um  $2\theta = 50^\circ$  rührt vom Rest der FeK $\beta$ -Strahlung her)

das Wegfiltern der  $K\beta$ -Strahlung zweckmäßig wie beim Siemens-Texturgoniometer erst direkt vor dem Zählrohr (vgl. F. HAESSNER<sup>45</sup>).

Die übrigen apparativen Fehlerquellen brauchen nur kurz gestreift zu werden. Selbstverständlich ist gute Hochspannungskonstanz sowohl für die Röntgenröhre als auch für das Zählrohr erforderlich. Das Texturgoniometer muß in sich wie auch zum Röntgenstrahl einwandfrei justiert sein, wobei beim Gerät der Firma Siemens & Halske entweder nur die innere oder nur die äußere Stellung für Aperturblende und Zählrohr zu verwenden ist (wegen der Einhaltung der Fokussierungsbedingungen nach BRAGG-BRENTANO).

### 9. Wege der Darstellung der Meßergebnisse

Für die Darstellung der Meßergebnisse ist — wie in der Gefügekunde, auch in der Metallkunde, üblich — die Übertragung der Daten in der Registrierkurve in eine *Lagekugelprojektion* zweckmäßig. Man verwendet hier die winkeltreue *stereographische* Projektion (Wulffsches Netz). Die Übertragung geschieht beim Siemens-Texturgoniometer auf mitgelieferten

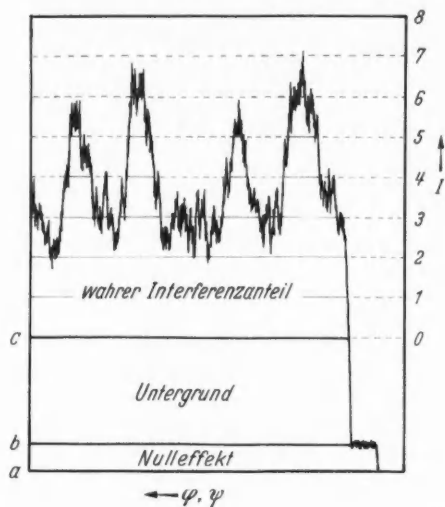


Abb. 18

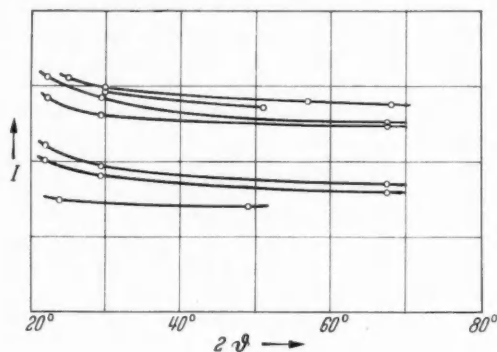


Abb. 19

Abb. 18. Schematische Darstellung der Auswertung der Fläche unter der Registrierkurve.  $a$  = Nullpunkt des Schreibers;  $b$  = Höhe des Nulleffektes;  $c$  = Höhe des Streuuntergrundes (bestimmt in Kontrollmessungen außerhalb der Reflexe, vgl. Abb. 19);  $I$  = willkürlicher Maßstab für die Konstruktion der Linien gleicher Besetzungsdichte (Isopyknen)

Abb. 19. Lage gemessener Untergrundniveaus (nach Tabelle 3) in Abhängigkeit von  $2\theta$  ( $\text{FeK}\alpha$ ). Intensitätsangaben  $I$  in willkürlichen Einheiten

*Auswertespiralen* (vgl. H. NEFF<sup>64, 65</sup>), in denen man für Messungen nach dem Rückstrahlverfahren allerdings die Neigungswinkel zweckmäßig im Zentrum mit  $0^\circ$  ( $=\varphi$ ) beginnen läßt.

Ein Umweg über die *flächentreue* Lambertsche Projektion (Schmidtsches Netz) wie bei optischen Messungen ist höchstens bei Kurven mit getrennten Einkristallmaxima erforderlich. Außerdem ist die Verwendung der flächentreuen Projektion notwendig, wenn das Gefüge weiter durch Kennziffern für den Orientierungsgrad (B. SANDER<sup>80</sup> 1950, S. 91; H. W. FAIRBAIRN<sup>34</sup>, F. K. DRESCHER-KADEN<sup>26</sup>, O. BRAITSCH<sup>12, 13</sup>) charakterisiert werden soll (vgl. auch C. G. DUNN<sup>27</sup>).

Bei Kurven ohne unterscheidbare Einkristallmaxima kann man die *Amplitude* an jeder Stelle der Registrierkurve unmittelbar als Maß für die Besetzungsdichte verwenden (Kapitel I, 6, b). Dies gilt jedoch nur für den „wahren Interferenzanteil“. Der Nulleffekt und die diffuse Untergrundstreuung müssen deshalb zunächst von der Gesamtamplitude abgezogen werden (vgl. Abb. 18). Dies wird

dadurch erleichtert, daß der Nulleffekt und im Normalfall auch der Streuuntergrund (bis  $\varphi = 70^\circ$ ) praktisch *konstant* bleiben, wenn nicht besondere Fehlerquellen (Kapitel I, 5) vorliegen.

Den *Nulleffekt* (Höhenstrahlung usw.), den man zweckmäßig zusammen mit der Untergrundstreuung von der Gesamthöhe der Registrierkurve abzieht, bestimmt man — wenn nötig — durch Registrierung ohne Röntgenstrahlung oder bei abgedecktem Zählrohr.

Der *Streuuntergrund* setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusammen, die hier nicht einzeln behandelt werden sollen. Wesentliche Anteile entstehen durch Streuung an Baufehlern der Kristalle; daneben spielt auch Röntgenstrahlung fremder Wellenlänge eine Rolle. Da die Höhe des Streuuntergrundes annähernd von  $1/\mu_m$  abhängt, muß man sie zweckmäßig an *derselben* Probe bestimmen, an der auch die Gefügemessungen durchgeführt werden. Dies gilt vor allem dann, wenn die Probe aus mehreren Mineralen besteht und wenn „Formeffekte“ oder „Verteilungseffekte“ vorliegen.

Die *Messung* des Untergrundes kann auf verschiedene Weise erfolgen. Einmal sinkt die Intensität der Interferenzmaxima bei Kurven mit getrennten Einkristallmaxima zwischen diesen meist auf Null, d. h. auf den Untergrundwert, ab. Bei Kurven polykristalliner Proben ist dies allerdings höchstens an einzelnen Stellen der Fall; immerhin bedeuten die niedrigsten Kurvenpunkte eine zusätzliche Kontrolle für den auf andere Weise bestimmten Untergrund.

Im Normalfall muß man also zur zweiten Möglichkeit greifen, die Stellung des Zählrohrs und/oder des gesamten Präparateträgers zu verändern. Man muß dabei einen Bereich einstellen, in dem keine Reflexe auftreten. Wegen deren Breite (vgl. Abb. 17) sind solche Bereiche besonders bei Proben mit mehreren Mineralen nur in geringer Zahl vorhanden. In Tabelle 3 sind deshalb für einige untersuchte Mineralkombinationen die für Untergrundmessungen günstigsten  $2\theta$ -Werte für die Zählrohrstellung aufgeführt. Die Höhe des Untergrundes für den zu messenden Reflex muß dann extrapoliert werden; die Abhängigkeit solcher Untergrundintensitäten von  $2\theta$  ist für die Messungen nach Tabelle 3 in Abb. 19 dargestellt. Bei  $2\theta$  ( $\text{FeK}\alpha$ )  $< 25^\circ$  steigen die Kurven an; die Untergrundbestimmung wird dort also unsicherer.

Tabelle 3. Für Untergrundmessungen bei bestimmten Mineralkombinationen verwendbare  $2\theta$ -Werte (für  $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung) (vgl. Abb. 19)

Mineralkombination	Untergrundmessung bei $2\theta$ ( $\text{FeK}\alpha$ )		
Sphalerit, Pyrit, Galenit . .	25,0 od.	51,0 od.	(69,0)
Pyrit, Quarz . . . . .	22,0	29,5	67,5
Chalkopyrit, Pyrit . . . . .	25,0	30,0	57,0 68,0
Pyrrhotin . . . . .	30,0	51,0	
Hämatit . . . . .	24,0	49,0	

Während bei vielen Goniometern die Stellung von Probenhalter und Zählrohr gekoppelt ist (die Probenoberfläche bzw. ihre Schnittgerade mit der Horizontalen  $K$  nach Abb. 1 steht dann immer unter der Hälfte des Winkels zum Primärstrahl, den die Zählrohrachse zu ihm einnimmt), ist beim Siemens-Texturgoniometer keine mechanische Koppelung vorhanden, so daß man auch die Möglichkeit hat, Zählrohr oder Präparateträger *einzeln* aus der Interferenzstellung herauszudrehen. Da jedoch auch hier immer Voraussetzung für ein Verlassen des Reflexbereiches ist, daß zumindest das *Zählrohr* daraus entfernt ist, bestehen für ein Herausdrehen nur des Zählrohrs keine Unterschiede gegenüber dem gekoppelten Herausdrehen: Es sind dieselben  $2\theta$ -Werte mit dem Zählrohr einzustellen, wie sie in Tabelle 3 angegeben sind.

Für die quantitative Auswertung des von den eigentlichen *Interferenzmaxima* herrührenden Teiles zwischen Untergrundwert und gemessener Registrierkurve (Abb. 18) gibt es verschiedene Möglichkeiten.

Der einfachste Weg ist eine Unterteilung der Fläche vom Untergrundwert ab in parallele, gleich große Streifen, deren Abstand nach der gewünschten Zahl der Einzeldaten gewählt werden kann. (Ist der Bereich der Linearität von Impulszahl und Amplitude überschritten, dann müssen die Abstände nach oben abnehmen.) Die Schnittpunkte der Registrierkurve mit den Amplitudeneinheiten können dann einzeln in ein Gefügediagramm (über die Auswertespirale) übertragen und dort zu *Linien gleicher Besetzungsdichte* („Isopyknen“) verbunden werden. Diese Isopyknen bilden dann ein Maß für die *relativen* Verhältnisse der Besetzungsdichten für die einzelnen Richtungen.

Man kann auch den Abstand zwischen Untergrundwert und Registrierkurve (in willkürlichen Einheiten) an bestimmten Stellen der Kurve ablesen und aus den in das Diagramm eingetragenen Zahlenwerten ebenfalls Isopyknen konstruieren.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei diesen Verfahren der Darstellung manche Einzelheiten der Registrierkurve verlorengehen. Da diese jedoch meist ohnehin nicht reproduzierbar sind, tritt dadurch kein wesentlicher zusätzlicher Fehler auf. Eine übertriebene Genauigkeit ist unnötig.

Zweckmäßig eliminiert man sogar bei Kurven *ohne* getrennte Einkristallmaxima die nicht reproduzierbaren schmalen Einzelheiten dadurch, daß man etwa auf einem aufgelegten Deckblatt mit Hand eine *vereinfachte* Registrierkurve zeichnet, die über die nicht darstellbaren Einzelheiten möglichst exakt mittelt. Diese vereinfachte Registrierkurve legt man dann der weiteren Auswertung zugrunde. Man wird dieses Verfahren vor allem bei kleinen  $\varphi$ -Werten nahe dem Zentrum des Gefügediagramms anwenden. Bei Kurven mit *getrennten* Einkristallmaxima kommt es allerdings kaum in Betracht (vgl. Kapitel I, 6, c).

Neben der Darstellung in willkürlichen Einheiten ist in der Metallkunde die Darstellung in „*Vielfachen der Intensität bei regelloser Orientierung*“ eingeführt worden (ASTM-Report<sup>3</sup>, A. H. GEISLER<sup>39</sup>, vgl. auch H. NEFF<sup>66</sup>), um *absolute* Daten über die Regelung zu erhalten. Dazu wird zum Vergleich die „wahre“ Intensität für eine Probe des gleichen Materials mit statistischer Verteilung aller Orientierungen bestimmt; die Meßwerte werden dann auf dieses Intensitätsniveau bezogen.

Für die Untersuchung von Erzen ist aber eine Herstellung solcher *ungeregelter Proben* praktisch kaum durchführbar, insbesondere bei Proben aus mehreren Mineralen. Streupräparate des gleichen Materials kommen wegen der geringeren Packungsdichte und damit eines geringeren Absorptionskoeffizienten nicht in Frage, höchstens gepreßte Pastillen. Bei anderen Proben der gleichen Minerale kann der Streuuntergrund abweichend sein.

Will man die Besetzungsdichten in der Lagekugelprojektion auf die einer unregelmäßigen Probe beziehen, dann ist gerade bei Erzen der von GREWEN, SEGMÜLLER u. WASSERMANN<sup>44</sup> gewählte Weg, diesen Mittelwert durch zeichnerische *Integration* zu gewinnen, wesentlich sicherer, weil man hier schon von der Meßkurve selbst ausgeht. Das Verfahren ist in der genannten Arbeit angegeben und mit einem Planimeter in einer annehmbaren Zeit ausführbar.

Wichtig für die Darstellung von *Erzgefügemessungen* — wie auch von Metalltexturen — ist vor allem, daß die Isopyknen *linear* den Anstieg der Besetzungsdichten angeben sollen. Die so erhaltenen Gefügediagramme entsprechen dann den schon lange in der Gefügekunde üblichen Darstellungen. Dagegen erscheinen die oft für Metalltexturen benutzten quadratischen oder sogar ungleichmäßigen Isopyknenabstände unzuverlässig. Im Normalfall wird bei Erzgefügeunter-

suchungen die einfachere *relative* Darstellung unter Verwendung willkürlicher Einheiten (vgl. S. 366 oben und Abb. 18) jedoch ausreichen.

### 10. Problem der Erfassung der Randzonen des Gefügediagramms

In der Metallkunde ist es jetzt üblich, zur Aufnahme *vollständiger* Gefügediagramme eine Kombination des Rückstrahlverfahrens nach L. G. SCHULZ mit dem Durchstrahlverfahren nach DECKER, ASP und HARKER an einer einzigen Probe anzuwenden. Dazu sind Proben einer ganz bestimmten Dicke (in Abhängigkeit von  $\mu$  und  $\vartheta$ ) erforderlich, die für beide Verfahren in besonders konstruierten Probenhaltern benutzt werden können. Im Rückstrahlverfahren sind meist nur Reflexe bei niedrigem  $2\vartheta$  zu verwenden. Die Aufnahmen der Zentralzone (Rückstrahlverfahren) und der Randzone (Durchstrahlverfahren) werden dann im Überlappungsbereich aneinander angeglichen.

Bei *Erzproben* ist diese Methode schon deshalb praktisch undurchführbar, weil kaum so dünne Proben hergestellt werden können. Nach den bei H. NEFF<sup>66</sup> angegebenen Bedingungen für Messungen bis zu  $2\vartheta = 32^\circ$  ist die erforderliche Schichtdicke hier  $\cos \vartheta/\mu$ ; bei  $2\vartheta = 32^\circ$  erhält man dann größenordnungsmäßig 0,1–0,01 mm Schichtdicke. Dieses Verfahren wäre außerdem bei mehrphasigen Erzen mit starken Unterschieden im  $\mu$  höchstens für einzelne Komponenten anwendbar. Schließlich könnten dann keine normalen Anschliffe mehr für die Untersuchung verwandt werden.

Da die Rückstrahlaufnahme mit dem Texturgoniometer bereits einen sehr großen Teil des Gefügediagramms liefert, ist es deshalb bei Erzuntersuchungen in den meisten Fällen zweckmäßig, auf die Aufnahme der *Randzone* zu verzichten.

Man kann den erfaßten Bereich zum Rand hin noch vergrößern, wenn man auch die Zone des allgemeinen Intensitätsabfalls über  $\varphi = 70^\circ$  in die Auswertung einbezieht. Dabei sind allerdings die gemessenen „wahren“ Intensitäten proportional zum Abfall des getrennt zu messenden Streuuntergrundes zu korrigieren. Die Genauigkeit der Messung nimmt dadurch schnell ab. Außerdem sind gerade diese Randbereiche sehr empfindlich gegen schon geringe „Form-“ und „Verteilungseffekte“ (vgl. Abb. 16) sowie besonders auch Dejustierungsfehler. Trotzdem ist es in den meisten Fällen möglich, die gemessenen Gefügediagramme bis zu  $\varphi = 80^\circ$  auszudehnen.

### 11. Nachweisbarkeitsgrenze der Gefüge von Einzelmineralen

Eine quantitative Formulierung für den kleinsten Volumanteil eines Einzelminerals in einer mehrphasigen Probe, der bei einem bestimmten Regelungsgrad  $R$  (Besetzungsdichte der betrachteten Raumrichtung im Vergleich zum unregelmäßigen Fall) noch nachweisbar ist, erhält man, wenn man die von W. v. ENGELHARDT<sup>30</sup>, Gl. (26) für die Analyse unregelmäßiger Pulvergemische angegebene Gleichung für Volumanteile umformt und zusätzlich diesen Faktor  $R$  einführt:

$$y_{\min} = \frac{I_{\min}}{\mu_a \cdot I_{a1}} \cdot \mu_m \cdot \frac{1}{R} = N' \cdot \frac{\mu_m}{R} \quad (12)$$

Diese Gleichung gilt für polykristalline Proben ohne Koinzidenzen mit Fremdreflexen. Darin stellt wieder  $\mu_m$  den linearen Schwächungskoeffizienten der gesamten bestrahlten Probe,  $\mu_a$  den des Einzelminerals dar.  $I_{a1}$  ist die Linienintensität des reinen, unregelmäßigen Minerals und  $I_{\min}$  die geringste mit der vorhandenen Apparatur nachweisbare Intensität. Der Faktor  $I_{\min}/\mu_a \cdot I_{a1} = N'$  ist für jedes Mineral und für eine bestimmte Apparatur eine Konstante.

Zahlenwerte von  $N = N' \cdot \rho_a$  für einige Minerale und die von ihm benutzte Apparatur gab W. v. ENGELHARDT<sup>29</sup>, Tabelle 11, an. Sie liegen zwischen  $2 \cdot 10^{-4}$  für Calcit und Dolomit und  $15 \cdot 10^{-4}$  für Quarz und gelten dort für CuK $\alpha$ -Strahlung und die jeweils ausgemessenen starken Reflexe.



Nach Gl. (12) errechnet man z. B. unter Bedingungen wie in<sup>29</sup> für die Nachweisbarkeitsgrenze von Quarzgefügen in Hämatit-Quarz-Erzen bei  $R = 0,5$  (wenn also noch Stellen mit der halben Besetzungsdichte einer unregelmäßigen Probe gleicher Volumanteile nachweisbar sein sollen) für CuK $\alpha$ -Strahlung einen Mindestanteil von rund 60 Vol.-% ( $\mu_m$  ändert sich ebenfalls mit  $y_a$ !).

Die Nachweisbarkeitsgrenze schwankt also mit dem Quotienten  $\mu_m/\mu_a$ , so daß stärker absorbierende Kristallarten schon bei geringeren Prozentgehalten zu erfassen sind als schwächer absorbierende. Zu dieser zuerst von ALEXANDER und KLUG<sup>1</sup> angegebenen Abhängigkeit vgl. auch W. v. ENGELHARDT<sup>29, 30</sup>.

## 12. Bedingungen für die Wahl der zu messenden Reflexe

Die wichtigste Bedingung für die Wahl des Glanzwinkels  $\vartheta$  (und damit auch der Zählrohrstellung) ist die, daß unter diesem Winkel nur der gewünschte Reflex reflektieren darf. Da nach Kapitel I, 8, b die Reflexbreite in Abhängigkeit von  $2\vartheta$  praktisch der Zählrohrblenden-Breite (im Winkelmaß eines Kreises um den Goniometermittelpunkt) entspricht, müssen die Zentren der Reflexe also mindestens um die *Halbwertsbreite* voneinander entfernt sein, damit *keine Koinzidenz* auftritt.

Im Normalfall *völliger Öffnung* der Zählrohrblende ist dieser Mindestabstand von rund  $3,5^\circ$  (vgl. Abb. 17) für FeK $\alpha$ -Strahlung und meist auch für CuK $\alpha$ -Strahlung bei den Reflexen eines einzigen Minerals meistens gewährleistet, zumindest bei  $d$ -Werten über  $2,0 \text{ \AA}$ . Bei Proben mit *mehreren* Kristallarten ist diese Bedingung jedoch nur manchmal zu erfüllen, so daß bei vielen Mineralkombinationen Messungen in einem bestimmten Reflex bei *völliger* Zählrohrblenden-Öffnung höchstens bei sehr großen Mengenunterschieden möglich sind. In Sonderfällen kann auch eine Messung *außerhalb des Zentrums* eines Reflexes zum Ziele führen.

Bei Reflexabständen *unter*  $3,5^\circ$  (bei den gewählten Bedingungen) erreicht man eine bessere Auflösung und eine Verringerung der Halbwertsbreiten durch ein *Schließen der Zählrohrblende*, muß dabei jedoch in Kauf nehmen, daß die Randzone des allgemeinen Intensitätsabfalls schon unter  $\varphi = 70^\circ$  beginnt (bei einer Zählrohrblenden-Breite von  $3,0$  statt  $10,0 \text{ mm}$  etwa schon um  $\varphi = 55^\circ$ ). Die Halbwertsbreite und damit der noch nötige Abstand der Reflexzentren entspricht wieder praktisch der Zählrohrblendenöffnung im Winkelmaß (eine geringe Verlagerung der Reflexzentren bei höherem  $\varphi$  kann hier meist vernachlässigt werden). Man muß dann nur zusätzlich eine Aufnahme des *Streuuntergrundes* über den gesamten Aufnahmebereich durchführen und die „wahren“ Intensitäten proportional zum Abfall des Untergrundes *korrigieren*, wie dies schon in Kapitel I, 10, angegeben wurde.

Bei *völliger Koinzidenz* zweier Reflexe sind Gefügemessungen nur bei großen Mengenunterschieden möglich.

Das kleinste Volumverhältnis zweier Kristallarten  $A$  und  $B$ , über dem durch einen koinzidierenden Reflex von  $B$  nur Fehler unter 5% bei der Messung von  $A$  hervorgerufen werden, ist [in Anlehnung an W. v. ENGELHARDT<sup>30</sup>, Gl. (21)]

$$\left(\frac{y_a}{y_b}\right)_{\min} = \frac{(100-5)}{5} \cdot \frac{R_b}{R_a} \cdot C'_{ab}. \quad (13)$$

Darin bezeichnet  $R_b$  den maximalen Regelungsgrad (S. 367) von  $B$ ,  $R_a$  dagegen den *niedrigsten* von  $A$ , der noch erfaßt werden soll. Das Glied  $C'_{ab}$  ist für die Untersuchung zweier bestimmter Reflexe zweier Kristallarten konstant; es ist  $C'_{ab} = \mu_b \cdot I_{b1}/\mu_a \cdot I_{a1}$ . Dazu muß das Verhältnis



der Absolutintensitäten  $I_{bi}/I_{ai}$  der betreffenden Reflexe der Reinminerale (vgl. W. v. ENGELHARDT<sup>30</sup>) bekannt sein.

Bei gleich starken Reflexen gleich stark absorbierender Minerale ergibt sich aus Gl. (13) schon bei  $R_b = 2$  und  $R_a = 0,5$  im Zweikomponentensystem ein Mindestgehalt von rund 97 Vol.-% für  $A_1$ . Messungen der Gefügeregelung an koinzidierenden Reflexen sind also nur für den stärkeren Reflex und bei sehr geringen Anteilen des störenden Minerals möglich. (Das kürzlich von v. ENGELHARDT und HAUSSÜHL<sup>31</sup> für die Mengenanalyse von Pulvergemischen mit koinzidierenden Reflexen benutzte Verfahren ist hier nicht anwendbar, weil zusätzlich die Regelungsgrade  $R_a$  und  $R_b$  als Unbekannte eingehen.)

In manchen Fällen kann man die Meßbarkeit durch Wahl einer anderen Wellenlänge der Röntgenstrahlung, also durch Änderung von  $\mu_a$  und  $\mu_b$ , verbessern (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 4. Wichtigste für die Gefügeanalyse brauchbare Reflexe einiger wichtiger Erzminerale mit Angabe störender häufiger Begleitminerale. (Bei schwankender chemischer Zusammensetzung nur annähernd gültig.)  $H/2$  = Flächenhäufigkeitszahl auf der dargestellten halben Polkugel

Mineral	$d$ (Å)	$2 \theta_{FeK\alpha}$	hkl	$\frac{H}{2}$	Wird gestört durch
Graphit . .	3,35	33,6	0002	1	Quarz
Sphalerit. .	3,12	36,15	111	4	Chalkopyrit, Pyrrhotin, Galenit, (Pyrit), Baryt
	1,91	60,9	220	6	Chalkopyrit, Bornit, Pyrit
Chalkopyrit	3,00	37,6	112	4	Sphalerit, Pyrrhotin, Fahlerz, Galenit, Covellin, (Pyrit), Baryt
	1,85	63,05	220	2	ged. Kupfer, Sphalerit, Fahlerz, (Quarz)
Pyrrhotin .	2,97	38,05	10 $\bar{1}$ 0	3	Sphalerit, Chalkopyrit, Galenit, Pyrit
	2,63	43,2	10 $\bar{1}$ 1	6	Sphalerit, Pyrit, Markasit
	2,05	56,25	10 $\bar{1}$ 2	6	Galenit
	1,72	68,6	11 $\bar{2}$ 0	3	Pentlandit, Markasit, Goethit
Galenit . .	3,41	33,0	111	4	(Sphalerit), Markasit, Quarz, Baryt
	2,96	38,2	200	3	Chalkopyrit, Pyrrhotin
	2,09	55,2	220	6	Pyrrhotin, Baryt
Pyrit . . .	3,13	36,05	111	4	Sphalerit, Chalkopyrit, Pyrrhotin, Baryt
	2,71	41,85	200	3	Sphalerit, Pyrrhotin, Markasit, Hämatit, Siderit, Dolomit, Baryt
Molybdänit	2,27	50,5	10 $\bar{1}$ 3	6	(Quarz)
	1,83	64,0	10 $\bar{1}$ 5	6	(Quarz)
	1,54	78,1	0008	1	(Quarz)
Magnetit. .	2,10	54,9	400	3	(Hämatit), (Quarz)
Chromit . .	2,08	55,6	400	3	
Hämatit . .	2,69	42,2*	10 $\bar{1}$ 4	3	Pyrit, Ilmenit
	2,51	45,3*	11 $\bar{2}$ 0	3	Pyrit, Magnetit, Ilmenit, (Quarz)
Ilmenit . .	2,75	41,2	10 $\bar{1}$ 4	3	Hämatit
	2,54	44,8	11 $\bar{2}$ 0	3	Magnetit, Hämatit, (Quarz)

\* Wegen gegenseitiger Störung etwa bei 41,5 und 46,0 oder aber bei verengter Zählrohrblende zu messen.

Eine zweite Bedingung ist die einer guten *Auswertbarkeit* des Gefügediagramms. Man muß deshalb Reflexe mit hoher Flächenhäufigkeitszahl vermeiden. Abb. 20 und 21 zeigen am Beispiel eines sehr grobkörnigen Chromit-Gefüges, wie unübersichtlich schon bei nur *zwei* Kristallen das Diagramm für den Ikositetraeder-Reflex (311) wird! Bei kubischen Mineralen kommen deshalb praktisch nur (h00)-, (hhh)- oder (hh0)-Reflexe in Frage.

Drittens sollte schließlich der betreffende Reflex möglichst *stark* sein.

Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen sind in Tabelle 4 die für die Gefügeanalyse der wichtigsten Erzminerale mit dem Texturgoniometer in Frage

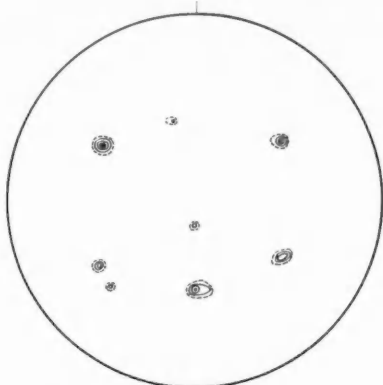


Abb. 20

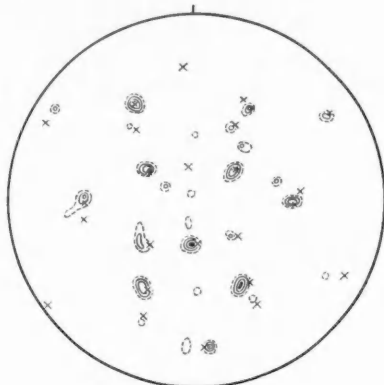


Abb. 21

Abb. 20. Gefügediagramm eines sehr grobkörnigen Chromit-Derberzes von Göllalan (Türkei) mit Schieferung, das fast nur aus zwei großen Kristallen besteht,  $\parallel s$  geschnitten. Gemessen in (400) bei  $2\theta$  (FeK $\alpha$ ) =  $55,6^\circ$ ,  $\tau = 10$  sec, Spiralabstand  $2,5^\circ$ . Höhen der Einkristallmaxima nach Abb. 9 korrigiert! Isopyknen bei 0,4 (gestrichelt), 1, 2 und 3 Einheiten. — Für beide Kristalle liegt (111) in  $s$

Abb. 21. Wie Abb. 20 (korrigiert!), jedoch gemessen in (311) bei  $2\theta$  (FeK $\alpha$ ) =  $45,5^\circ$ . Pro Kristall treten bereits 12 Maxima auf (aus Abb. 20 berechnete Lagen mit Kreuzen markiert)

kommenden Reflexlagen für FeK $\alpha$ -Strahlung und ihre Indizierung aufgeführt. Dabei wird gleichzeitig angegeben, neben welchen der wichtigsten Begleitminerale (bei voller Öffnung der Zählrohrblende) die Verwendung praktisch unmöglich ist.

## II. Mikroskopische Methoden der Gefügeanalyse von Erzen

### 1. Übersicht

Die im Teil I dieser Arbeit behandelten *röntgenographischen* Methoden haben den Vorteil, daß sie für praktisch alle Minerale und auch für alle Gitterrichtungen anwendbar sind, wenn nur die Bedingung erfüllt ist, daß die betreffende Gitterrichtung durch einen genügend starken und nicht koinzidierenden Reflex vertreten ist. Sie haben dagegen den Nachteil, daß sie im Normalfall nur integrierte Daten für die Regelung liefern; die Orientierung von Einzelkörnern ist nur bei sehr großen Kristallen zu erfassen.

Die im folgenden zu besprechenden *optischen* Methoden sind dagegen nur bei bestimmten Mineralen und nur für bestimmte Gitterrichtungen zu verwenden. Man kann mit ihnen aber die Orientierung von Einzelkörnern erfassen, soweit dies nicht grundsätzliche Schwierigkeiten (Zweideutigkeit der rein optischen Meßergebnisse) verhindern. Voraussetzung ist allerdings ausreichende Korngröße.

Man wird also die optischen Methoden dort einsetzen, wo sie den röntgenographischen Methoden überlegen sind oder sie für die Gefügeanalyse vorteilhaft ergänzen können, und zwar:

a) die „kristallographische“ Methode bei Mineralen mit einer genügenden Anzahl von Spaltflächen o. ä., insbesondere zur Orientierungsbestimmung von Einzelkörnern (Herstellung von Achsenverteilungsanalysen);

b) die „optischen“ Methoden (i. e. S.) bei einachsigen Erzmineralen zur Ermittlung der Regelung der Achsenrichtungen, wenn für eine röntgenographische Bestimmung brauchbare Basisreflexe fehlen, oder wenn keine röntgenographische Untersuchung durchgeführt werden kann oder soll.

c) beide Methoden an geeigneten Mineralen vor allem auch dann, wenn davon nur geringe Volumanteile in der Probe vorhanden sind, die röntgenographisch kaum oder überhaupt nicht erfaßbar sind.

Zur optischen Gefügeanalyse sind auch die *qualitativen* Beobachtungen zu zählen, die man schon bei der *ermikroskopischen Durchmusterung* der später gefügeanalytisch zu untersuchenden Anschliffe macht. Bei dieser Prüfung kann man oft neben der Feststellung der überhaupt am Aufbau der Probe beteiligten Minerale schon wichtige Hinweise auf Gefügeregelungen erhalten, wie sie etwa im Buch von P. RAMDOHR<sup>75</sup> in größerer Zahl angeführt sind. Nahezu gleichzeitiges Auslösen verschiedener Körner des gleichen Minerals bei + N, annähernd parallele Anordnung von Spaltrissen, Regelungen nach der Kornform usw. können schon deutliche Anhaltspunkte geben und eventuell zu halbquantitativen Aussagen führen, wie dies die Gefügeuntersuchung an *Boulangerit* durch D. SCHACHNER-KORN<sup>83</sup> zeigte. Vor allem kann man auf diesem Wege oft schon etwa vorliegende Verteilungsgruppen innerhalb der Anschlifffläche erkennen. Solche Anschliffe sind dann für *röntgenographische* Gefügemessungen nur in Ausnahmefällen geeignet (Kapitel I, 7, a)! Dies gilt auch für Proben mit streifenweiser Anordnung verschiedener Minerale in der Schlifffläche (Kapitel I, 5, d). Die Feststellung von Gefügeheterogenitäten ist aber auch für *optische* Messungen wichtig. Nur hier hat man eventuell die Möglichkeit, durch *getrennte* Erfassung der verschieden geregelten Bereiche etwa um relativ starre Einschlüsse herum (Druckschatten um Pyritkristalle, o. a.) zusätzliche Hinweise auf die *Art der Regelungsvorgänge* zu erhalten („Achsenverteilungsanalyse“ B. SANDER).

Diese qualitativen Beobachtungen kann man teilweise noch durch solche etwa nach der „Hyperbelmethode“ (Kapitel II, 4, g) ergänzen, mit der eventuell schon beim bloßen Durchschieben des Schliffes Verteilungsgruppen zu erkennen sind.

Zur *Literaturauswahl* für die folgenden Abschnitte über die optischen Gefügemethoden im Auflicht muß betont werden, daß es nicht Aufgabe dieser Arbeit sein kann, etwa alle theoretischen Arbeiten über die Optik absorbierender Kristalle zusammenfassend zu referieren. Es ist dazu vor allem auf die letzten Arbeiten von M. BEREC<sup>6-10</sup>, auf CAPDECOMME und ORCEL<sup>18</sup>, auf die Arbeiten von F. I. FEDOROV (z. B.<sup>33</sup>) und auf die Zusammenstellung bei A. F. HALLIMOND<sup>46</sup> zu verweisen. Hier sollen nur diejenigen Arbeiten herangezogen werden, die für das Verständnis der Methodik nötig sind, oder die näher auf Gefügefragen eingehen.

## 2. Integrierende Methoden

Wie schon früh von B. SANDER angewandt (SANDER und PERNT<sup>81</sup>), kann man grundsätzlich in Dünnschliffen bei optischer Anfärbung (etwa mit Hilfsobjekt Rot I. Ord. bei + N) oder auch einfach bei gekreuzten Nicols Korngruppen mit ähnlicher Orientierung unterscheiden und photometrisch (eventuell mit Farbfiltern) erfassen; vgl. auch W. BORCHERT<sup>11</sup>.

Grundsätzlich ist auch im *Auflicht* bei *monomineralischen* anisotropen Erzen eine grobe Feststellung des Regelungsgrades durch photometrische Messungen bei verschiedenen Tischstellungen möglich. Voraussetzungen wären dabei genügende Feinkörnigkeit, völlig einwandfreie Politur, homogene Ausleuchtung und schwache Vergrößerung. Da sich jedoch nur *qualitative* Hinweise auf Regelungen ergeben, sind die übrigen Methoden in fast allen Fällen vorzuziehen.

### 3. „Kristallographische“ Methoden

Die Methodik der Einmessung „kristallographischer“ Elemente (Spaltrisse, Spaltausbrüche, Zwillingsgrenzen, idiomorphe Kornbegrenzung, usw.) hat D. KORN<sup>56, 57</sup> bereits ausführlich behandelt. Ergänzend soll noch auf die Arbeit von K. CHUDOBA<sup>22</sup> und auf die Diskussion zwischen J. LEONHARDT und D. KORN über Spezialfragen (Oktaederschnitte) im Zbl. Mineral. A, 1934, hingewiesen werden.

Für eine exakte Ermittlung der Orientierung eines Kornanschnittes sind durchweg mehrere derartige Elemente pro Korn erforderlich, die nur in günstigen Fällen schon in ihren *Spuren* in einer einzigen Anschlifffläche die Orientierungsbestimmung gestatten. Entweder sind sonst mehrere Schnitte durch dasselbe Korn oder aber — bei Spaltausbrüchen — Messungen mit Hilfe eines *Universaldrehtisches* für Anschliffe nötig, wie er etwa von H. EHRENBURG<sup>28</sup> für die Firma E. Leitz, Wetzlar, entwickelt wurde („UTR 2“). Vorher wurden schon Drehtische für Auflichtbeobachtungen von M. STRAUMANIS<sup>84</sup> (zur Einmessung von Ätzfiguren), von F. K. DRESCHER<sup>25</sup> und von D. SCHACHNER-KORN<sup>84</sup> (Fußnote S. 112) konstruiert.

In der Praxis sind Gefügeanalysen von Erzen nach dieser Methode bisher lediglich am *Galenit* (*Bleiglanz*) von D. SCHACHNER-KORN<sup>83, 84</sup> durchgeführt worden\*; von den häufigeren Erzmineralen erfüllt leider nur dieser die Forderung nach einer genügenden Anzahl guter Spaltflächen. Beim Bleiglanz ist diese Methode aber sogar der röntgenographischen Gefügemessung *überlegen*, weil sie Einzelwerte Korn für Korn liefert, so daß für jedes einzelne Korn auch jede andere Gitterrichtung konstruiert werden kann. Dadurch sind auch Gefügediagramme für die anderen Gitterrichtungen und sogar Achsenverteilungsanalysen möglich. Wegen Einzelheiten sei auf die erwähnten Arbeiten von D. SCHACHNER-KORN verwiesen.

Ein weiteres in Erzlagerstätten gelegentlich reichlich vertretenes Mineral, das man nach dieser Methode gefügeanalytisch untersuchen kann, ist der *Fluorit*. Eine erste quantitative Gefügeanalyse von Fluorit in einem Sulfiderz führte schon D. KORN<sup>55</sup> (im Durchlicht) durch.

Wichtig kann die Auswertung von Spaltflächen teilweise noch für die Klärung der Zweideutigkeit optischer Gefügemessungen an einachsigen Erzmineralen (Kapitel II, 4, d) werden. Bei einachsigen Mineralen mit Basisspaltbarkeit kann man z. B. aus der Einfallrichtung der Spaltflächen im Einzelkorn ableiten, in welcher der beiden möglichen Richtungen die *c*-Achse aussteht. (Eine Ermittlung des Gefüges direkt aus einer Vermessung der Basisspaltflächen, die ja die Verteilung der *c*-Achsen liefern müßte, scheitert daran, daß — wenn überhaupt Spaltausbrüche erzeugt werden können — die Spaltflächen nur in einem begrenzten Kippbereich auf dem U-Tisch horizontal gestellt und eingemessen werden können.)

### 4. Auswertung optischer Daten

An Meßmethoden optischer Daten im Auflicht, die für die Gefügeanalyse in Frage kommen sollen, müssen mehrere Bedingungen gestellt werden: a) Richtungsabhängigkeit der Daten; b) ausreichende Meßgenauigkeit der Änderungen mit der Schnittlage; c) möglichst eindeutige Auswertbarkeit; d) geringer Zeitaufwand pro Einzelkorn.

Da die isotropen Erzminerale schon die erste Forderung nicht erfüllen und die rhombischen und niedriger symmetrischen höchstens unter sehr großem Zeitaufwand zu erfassen sind (Kapitel II, 4, f), bleibt für eine sinnvolle Gefügeanalyse mit optischen Daten nur die Gruppe der *optisch einachsigen Erzminerale* übrig. Auf sie allein beziehen sich die folgenden Ausführungen.

\* Einzelne Meßdaten gab auch H. EHRENBURG<sup>28</sup> an.

Wie im Durchlicht sind aber auch hier nur die Regelungen der optischen Achsen feststellbar; es lassen sich also nur Gefügediagramme der Achsenrichtungen bzw. der Pole der Flächen (001) oder (0001) konstruieren.

Die wichtigsten grundsätzlich in Frage kommenden Meßmethoden wurden vom Verf. bereits kurz besprochen (K. v. GEHLEN<sup>37</sup>); es sind dies die photometrische Messung der Bireflexion und der Anisotropieeffekte, die Analyse des Schwingungszustandes des reflektierten Lichtes nach M. BEREK<sup>7</sup> (oder nach A. F. HALLIMOND<sup>46</sup>), und die Vermessung konoskopischer Bilder („Hyperbelmethode“ nach TH. ERNST<sup>32</sup>).

Alle diese Methoden arbeiten — wie die normale erzmikroskopische Untersuchung — mit „senkrechtem“ *Lichteinfall* (Auflicht-Hellfeld). Methoden mit schrägem Strahlengang (Auflicht-Dunkelfeld oder einseitige Beleuchtung) kommen bisher für Gefügemessungen nicht in Betracht, abgesehen von den Ätzmethoden (Kapitel II, 5) und der hier nicht näher behandelten Meßmethode von M. BEREK<sup>8</sup>, für die die Angaben im Kapitel II, 4, f, gelten.

Die aufgeführten vier Methoden sind jedoch im Hinblick auf die oben gestellten Bedingungen nicht gleichwertig. Die Anisotropieeffekte sind nicht genau und reproduzierbar genug meßbar, die Methode nach BEREK oder HALLIMOND erfordert einen großen Zeitaufwand, und die „Hyperbelmethode“ liefert meist nur Daten, die für eine quantitative Darstellung zu unempfindlich sind.

So kommt für eine Gefügeanalyse aus optischen Daten im Auflicht bisher praktisch nur die Messung der *Bireflexion* einachsiger Erzminerale in Frage; auf die anderen drei Methoden soll nur kurz eingegangen werden.

In allen Fällen wird die Orientierung aus Azimut und Poldistanz ermittelt, die in beliebigen Schnitten aus optischen Messungen abgeleitet werden. Prinzipiell sind diese Methoden damit der von H. SCHUMANN<sup>88</sup> entwickelten Orientierungsbestimmung einachsiger Minerale im *Durchlicht* (ohne Drehtisch) ähnlich. Die von ihm angegebene konoskopische Methode ist bei hoch licht- und doppelbrechenden Mineralen sogar der normalen Durchlicht-Drehtischuntersuchung überlegen und kann deshalb bei einzelnen schwach absorbierenden, aber oft schon zu den Erzen gezählten Mineralen wie Rutil oder Cassiterit neben der Bireflexionsmessung für die Orientierungsbestimmung herangezogen werden. Sie hat — wie die Drehkonoskopie — den Vorteil, daß ihre Ergebnisse von vornherein eindeutig sind.

Zu erwähnen ist noch, daß manche Erzminerale im *infraroten* Bereich durchsichtig werden. Über Beobachtungen und Messungen z. B. an Hämatit und Molybdänit berichteten vor allem D. MALMQUIST<sup>61</sup> und R. BAILLY<sup>4, 5</sup>. Gefügemessungen auf diesem Wege kommen jedoch bisher neben den übrigen Methoden nicht in Betracht.

#### a) Messung der Bireflexion

Als *Bireflexion* wird die Differenz zwischen maximalem und minimalem Reflexionsvermögen eines einzigen Kornanschnittes im polarisierten Auflicht bezeichnet. Für die Messung kommen also die Apparate für die Messung des *Reflexionsvermögens* in Frage. Hier gibt es zwei Gruppen: Photometer mit visueller und solche mit elektrischer Bestimmung. Nach der Führung des Strahlenganges kann man dabei Ein- und Zweistrahlverfahren unterscheiden. Bei den Zweistrahlverfahren wird der Strahl geteilt; die beiden Strahlen, von denen nur der eine von der Anschlifffläche reflektiert wird, werden verglichen und durch Abschwächung des zweiten Strahles auf gleiche Helligkeit gebracht (visuelle Beobachtung oder Kompensation über ein Nullinstrument). Die Einstrahlverfahren arbeiten dagegen normalerweise mit direkter elektrischer Anzeige des Reflexionsvermögens über eine Photozelle; hier ist allerdings besonderer Wert auf eine gute Stabilisierung der notwendigen Spannungsquellen zu legen. Zur Ermittlung absoluter Werte muß mit einem Vergleichsstandard geeicht werden.



Für Serien von Gefügemessungen an Einzelkörnern muß man schnell die Tischstellungen für maximales und minimales Reflexionsvermögen ermitteln können. Dies ist am besten durch Beobachten des Zeigerausschlages eines Photozelleninstrumentes mit nicht zu starker Dämpfung möglich. In Frage kommen deshalb bisher vor allem *photoelektrisch arbeitende Einstrahl-Photometer*.

Die Gefügemessungen des Verf. wurden zunächst mit einem einfachen Mikro-Belichtungsmeßgerät der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, und später mit einer empfindlicheren Photozellenanordnung durchgeführt, die ihm freundlicherweise von Herrn Dr. H. PILLER zur Verfügung gestellt wurde.

Die Wahl der günstigsten *Wellenlänge* des Lichtes richtet sich nach der Dispersion der Bireflexion und der Empfindlichkeit der benutzten Photozelle; von Messungen bei weißem Licht ist abzuraten.

Die in den folgenden Abbildungen dargestellten Eichkurven sind deshalb entweder nur für die *D-Linie* oder aber für vier Standardwellenlängen angegeben. Für die Monochromatisierung wurden Präzisions-Interferenz-Linienfilter („PIL“) der Firma Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, mit den in Tabelle 5 angegebenen Daten benutzt.

Tabelle 5. Daten der benutzten Präzisions-Interferenz-Linienfilter (HWB = Halbwertsbreite), nach Angaben der Lieferfirma

Bezeichnung in den Abbildungen	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ ) $\pm$ $\frac{\text{HWB}}{2}$	Durchlässig- keit T <sub>max</sub> (%)
(C)	657 $\pm$ 6	56
(D)	591 $\pm$ 8	60
(Hg)	546 $\pm$ 5,5	52
(F)	486 $\pm$ 5,5	46

Ob unter *Luft- oder Ölimmersion* zu messen ist, hängt von der Korngröße, von der Höhe der Bireflexion in beiden Fällen und auch davon ab, ob unter Ölimmersion eventuell störende Innenreflexe zu erwarten sind.

Das *Meßverfahren* selbst ist einfach: der Anschliff wird mit einem Objektführer, der parallele Schliffverschiebung gewährleistet, auf den Mikroskopisch gebracht und bei genügend

starker Vergrößerung und genügend engen Blenden das Reflexionsvermögen jeweils eines einzelnen Kornes mit der auf den Tubus aufgesetzten Photozellenanordnung gemessen (die auszumessende Fläche muß ausbruch- und kratzerfrei sein und darf nur zu einem einzigen Korn gehören!). Unter der Photozelle wird dann der Mikroskopisch gedreht und die Lichtintensität (als Zeigerausschlag) und die Tischstellungen für die beiden maximalen und die beiden minimalen Ausschläge während einer vollen Tischdrehung notiert. Aus der Mitteilung der 90°-Abstände der vier Tischstellungen ergeben sich meist schon mit ausreichender Genauigkeit die Lagen der optischen Symmetrieebenen des Schnittes. Die Symmetrieebene mit der Achse liegt parallel zur Schwingungsrichtung des Polarisators, wenn der Maximalwert (bei  $R_e > R_w$ ) oder der Minimalwert (bei  $R_e < R_w$ ) angezeigt wird. ( $R_w$  bleibt von Korn zu Korn innerhalb der Fehlergrenzen gleich; optische Hilfsmittel für die Erkennung des Charakters sind deshalb unnötig). Die Differenz zwischen den Mittelwerten beider Maximal- und beider Minimalausschläge liefert den Wert  $\Delta R$  für die Bireflexion.

Voraussetzung ist natürlich eine einwandfreie *Politur* des Anschliffes. Auf die einzelnen Verfahren der Schliffherstellung kann hier jedoch nicht eingegangen werden. Es sei dazu auf die Lehrbücher der Erzmikroskopie und die einschlägigen Abschnitte des „Handbuches der Mikroskopie in der Technik“ verwiesen.

Wichtig ist, daß die Messung der Bireflexion — im Gegensatz etwa zur photometrischen Messung der Anisotropieeffekte — gegen *Fehler der Mikroskopjustierung* ziemlich unempfindlich ist, weil ja nur ein Nicol verwandt wird. Die von M. BEREK<sup>7</sup> als bei Photozellenmessungen störend angegebenen Streulichtanteile kann man durch Verwendung einer engen Aperturblende und einer engen Leuchtfeldblende weitgehend ausschalten (freundliche Mitteilung von Herrn Dr. H. PILLER).

Bis zu welcher *Korngröße* herunter ein Erz nach dieser Methode zu messen ist, hängt von verschiedenen Faktoren ab: von der Größe der einwandfrei polierten Partien im Einzelkorn, von der Öffnung der Blenden im Strahlengang, von der Empfindlichkeit der Photozelle und der Anzeige und von der Intensität der Lichtquelle. Um den *Meß- und Anzeigefehler* klein zu halten, sind unbedingt stabilisierte Spannungsquellen erforderlich.



Die Genauigkeit der *Gefügemessung* hängt außer von der Größe der Bireflexion und den genannten Fehlerquellen auch vom Verlauf der *Eichkurven* ab (vgl. Abb. 22–24). Zwischen  $\varphi = 30^\circ$  und  $70^\circ$  ist der Anstieg meist linear und ziemlich steil, in der Nähe von  $\varphi = 0$  und  $90^\circ$  ist er — und mit ihm die Genauigkeit — jedoch ziemlich gering. Diese Angaben betreffen jede der beiden Möglichkeiten pro Einkorn; wie genau das gesamte *Gefügediagramm* bestimmt werden kann, hängt zusätzlich von der Frage ab, wieweit die Zweideutigkeit der Meßwerte geklärt werden kann (Kapitel II, 4, d).

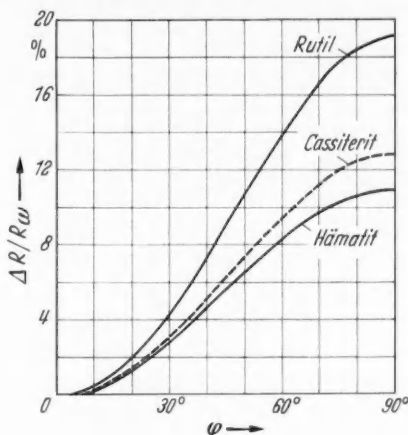


Abb. 22

Abb. 22. Eichkurven für die relative Bireflexion, berechnet ohne Berücksichtigung der Absorption für Rutil (aus  $n_e = 2,903$ ,  $n_o = 2,616$ , G. BÄRWALD), Cassiterit = Zinnstein (aus  $n_e = 2,095$ ,  $n_o = 1,999$ , H. HIMMEL) und Hämatit = Eisenglanz (aus  $n_e = 2,88$ ,  $n_o = 3,11$ , C. FÖRSTERLING\*), für Messung in Luft bei Na-D-Licht

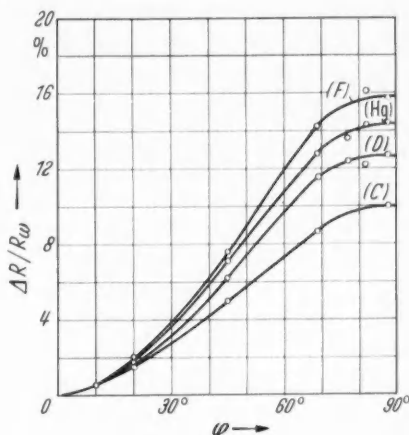


Abb. 23

Abb. 23. Eichkurven für die relative Bireflexion von Pyrrhotin (Magnetkies) für verschiedene Wellenlängen (Tabelle 5, S. 374) und Messung in Luft, gemessen an orientierten Schnitten durch Einkristalle von Trepça mit dem neuen Zeiss-Reflexionsmeßgerät

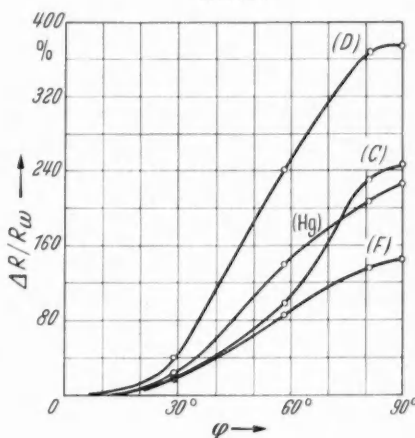


Abb. 24

Abb. 24. Eichkurven für die relative Bireflexion von Corellin (Kupferindig) für verschiedene Wellenlängen und Messung in Luft, gemessen an orientierten Schnitten durch Einkristalle von Alghero mit dem neuen Zeiss-Reflexionsmeßgerät (Messung Labor Dr. H. PILLER). Gefügemessungen nimmt man hier zweckmäßig im Na-D-Licht vor

Der *Zeitbedarf* für derartige Bireflexionsmessungen liegt bei etwa 5 min pro Korn und entspricht damit ungefähr dem für Gefügemessungen im Durchlicht. Zu berücksichtigen ist jedoch, daß zum Teil *zwei* Anschliffe von jeder Probe (zur Klärung der Zweideutigkeit) ausgemessen werden müssen.

#### b) Eichkurven für die Bireflexionsmethode

Die Eichkurven für die Ermittlung des Winkels zwischen der Schnittnormalen und der c-Achse aus der gemessenen Bireflexion lassen sich für einachsige Minerale mit *sehr schwacher* Absorption (die im Dünnschliff noch durchscheinend bleiben)

\* Die Ergebnisse von Eichmessungen an orientierten Schnitten von Hämatit stimmen noch innerhalb der Fehlergrenzen mit den so berechneten Kurven überein.

ausreichend genau allein aus den Brechungsindizes berechnen, für die die Indikatritz im einachsigen Fall ein Rotationsellipsoid darstellt.

Bei stärker absorbierenden Mineralen trägt dagegen auch der Absorptionsindex merklich zum Reflexionsvermögen bei. In diesem Fall sind die Bezugskörper für die beiden Indizes für einachsige Minerale zwar ebenfalls noch rotations-symmetrisch, jedoch keine Ellipsoide mehr. Ihre Schnittkurven stellen (außer im Achsenschnitt) nach GONCHARENKO und FEDOROV<sup>43</sup> Kurven achten Grades dar, aus denen sich der Gang des Reflexionsvermögens berechnen läßt. Da jedoch nicht alle hierfür nötigen Daten bekannt waren, wurden die Eichkurven für Pyrrhotin, Hämatit und Covellin (Abb. 22–24) durch Messung an orientierten Schnitten durch Einkristalle bestimmt.

Die aus diesen Einzelmessungen zu berechnenden Indexflächen für  $n$  und  $\kappa$  (bzw.  $n\kappa$ ) sollen in einer getrennten Veröffentlichung des Verf. nach GONCHARENKO und FEDOROV sowie M. BEREK<sup>7</sup>, S. 52ff., diskutiert werden.

Für die Ermittlung *absoluter* Werte der Bireflexion mit einem Einstrahl-Photometer sind wiederholte Vergleiche mit einem Standardpräparat bekannten Reflexionsvermögens erforderlich. Bei Reihenmessungen für die Gefügeanalyse ist dies jedoch unnötig. Man bezieht dann die gemessenen Differenzen  $\Delta R$  zweckmäßig auf den ohnehin bei jeder Messung bestimmten Wert für  $R_\omega$  (beides etwa in Skalenteilen). In den Eichkurven ist deshalb gegen den Neigungswinkel  $\varphi$  (zwischen Schliffnormaler und  $c$ -Achse) die *relative Bireflexion*

$$\frac{\Delta R}{R_\omega} = \frac{|R_{\epsilon'} - R_\omega|}{R_\omega}$$

aufgetragen.

Bei der näherungsweisen *Berechnung* unter Vernachlässigung der Absorption geht man von der Lichtbrechung  $n_{\epsilon'}$  in beliebigen Schnitten durchsichtiger einachsiger Kristalle aus (vgl. W. SALOMON<sup>79</sup>):

$$n_{\epsilon'} = \frac{n_\omega \cdot n_\epsilon}{\sqrt{n_\omega^2 \cdot \sin^2 \varphi + n_\epsilon^2 \cdot \cos^2 \varphi}}. \quad (14)$$

Nach Einsetzen in die allgemeine Gleichung für das Reflexionsvermögen nicht absorbierender Kristalle ( $N$  = Lichtbrechung des Immersionsmediums)

$$R = \left( \frac{n - N}{n + N} \right)^2$$

erhält man

$$R_{\epsilon'} = \left( \frac{n_\omega \cdot n_\epsilon - N \cdot \sqrt{n_\omega^2 \cdot \sin^2 \varphi + n_\epsilon^2 \cdot \cos^2 \varphi}}{n_\omega \cdot n_\epsilon + N \cdot \sqrt{n_\omega^2 \cdot \sin^2 \varphi + n_\epsilon^2 \cdot \cos^2 \varphi}} \right)^2. \quad (15)$$

Das Reflexionsvermögen für den ordentlichen Strahl ist einfach

$$R_\omega = \left( \frac{n_\omega - N}{n_\omega + N} \right)^2. \quad (16)$$

### c) Herstellung der Eichpräparate

Für die Einmessung der Eichkurven war die Herstellung von *orientierten Schnitten* durch Einkristalle nötig. Dazu wurden geeignete Einkristalle auf dem Zweikreisgoniometer justiert und auf dem Schleifgoniometer orientiert zersägt. Da die Schnittflächen teilweise ziemlich klein waren, wurden die Stücke beim Einkitten mit Araldit B (in Bakelitringe 40 mm  $\varnothing$  zur Schleifmaschine von G. REHWALD) mit aufgelegten Blechstücken und den vorgesehenen Andrückklammern festgehalten. Ein blasenfreies Einkitten in die Bakelitringe wurde durch einen im Erlanger Mineralogischen Institut gebauten Vakuumtrockenschrank ermöglicht.

Um möglichst gleichmäßige Politur zu gewährleisten, wurden bis zu fünf Eichschnitte zusammen in einen Ring gebracht; außerdem wurden die Ringe mit gleichen Mineralen möglichst gemeinsam als Serie geschliffen und poliert.

Die Schliffherstellung erfolgte mit der verbesserten Graton-Vanderwiltischen Schleif- und Poliermaschine nach G. REHWALD<sup>77</sup> (Hersteller Firma Depiereux, Düren), die abschließende Politur mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf rotierender Billardtuchscheibe. Zum Teil wurde auch (besonders bei Hämatit) von Hand mit dem Diamantschleifmittel „Diaplast“ der Firma Winter & Co., Hamburg, gearbeitet.

Da die kleinen Eichstücke trotzdem zum Teil verkippten und außerdem bei unregelmäßigen Kristallflächen die eingekitteten kleinen Stücke nicht immer genau der eingemessenen Schnittlage entsprachen, wurden die fertigen Anschliffe noch einmal zersägt. Die Orientierung der Einzelstücke wurde dann röntgenographisch (Texturgoniometer) kontrolliert und die Stücke nochmals mit den anhaftenden Aralditresten eingekittet, geschliffen und poliert.

Die Eichmessungen wurden mit einem in der Entwicklung befindlichen Reflexionsmeßgerät [Einstrahl-Gerät mit Sekundärelektronen-Vervielfacher (multiplier)] der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, durchgeführt. Herrn Dr. H. PILLER danke ich auch an dieser Stelle herzlich für die Möglichkeit, diese Messungen in seinem Labor in Oberkochen durchzuführen.

#### d) Klärung der Zweideutigkeit der Meßergebnisse

Die größte Schwierigkeit bei der Auswertung von Gefügemessungen nach der Bireflexionsmethode besteht darin, daß die Ergebnisse bei optisch einachsigen Erzmineralen nur für die Schnittwinkel  $\varphi = 0^\circ$  und  $90^\circ$  eindeutig sind. Für alle Zwischenlagen gibt es dagegen grundsätzlich zwei Möglichkeiten für die Lage der c-Achse. Die Messung liefert nur die Orientierung des optischen Hauptschnittes mit der Achse und ihren Neigungswinkel gegen die Schliffnormale; die Achse kann jedoch nach zwei entgegengesetzten Richtungen in diesem Hauptschnitt geneigt sein.

Ein nach der Bireflexionsmethode aufgenommenes Gefügediagramm muß deshalb zunächst *beide* Möglichkeiten für jede Messung enthalten (vgl. Abb. 25 und 26), wenn nicht schon im *Einzelkorn* eine Klärung (etwa durch Feststellung der Einfallsrichtung einer Basisspaltbarkeit, Kapitel II, 3) möglich ist. Bei Einkristallen liefert die Auswertung eines zweiten Schnittes die Entscheidung; zwei zueinander geneigte Anschliffflächen, die dasselbe Korn enthalten, sind bei Derberzen jedoch nur selten möglich.

Deshalb muß man bei Derberzen die Klärung der Zweideutigkeit am *gesamten Gefügediagramm* vornehmen. Dazu kann mit einem *röntgenographisch* bestimmten Gefügediagramm einer anderen Gitterrichtung verglichen werden (vgl. Abb. 30 bis 34). Sind jedoch nur optische Messungen durchgeführt, dann kann man die Klärung durch Aufeinanderwälzen der Gefügediagramme für *zwei verschiedene Schnittrichtungen* erreichen (vgl. Abb. 27). Im allgemeinen Fall kommen dabei nur die reellen Maxima zur Deckung, während die virtuellen getrennt liegen.

Es sind allerdings Spezialfälle denkbar — besonders bei Winkeln zwischen den beiden Anschliffflächen von  $45^\circ$  oder  $90^\circ$  —, bei denen auch nach Aufeinanderwälzen der beiden Diagramme keine Entscheidung möglich ist. Es ist deshalb zu empfehlen, die Schnittflächen etwa unter  $60^\circ$  zueinander zu legen. Bei Gürtelgefügen durch das Zentrum des Diagramms des ersten Anschliffs muß die Normale des zweiten außerhalb des Gürtels liegen.

Voraussetzung für eine solche Klärung der Zweideutigkeit ist jedoch eine *gute Regelung der Achsenrichtungen*; wenn die reellen und die virtuellen Achsenausstichpunkte nicht wenigstens in einem der beiden Diagramme getrennte Häufungen bilden, ist eine eindeutige Klärung nicht durchführbar. Die Klärung gilt selbstverständlich nur für die Regelungsmaxima; abweichende Lagen einzelner Körner sind im Normalfall nicht sicher nachzuweisen.

Für die quantitative Auswertung ist — wie bei Gefügemessungen im Durchlicht mit dem Universaldrehtisch — das *flächentreue* „Schmidtsche Netz“ (Lambertsche Projektion) zu verwenden. Darin ist die Besetzungsdichte wie üblich mit Auszählkreisen usw. zu bestimmen (vgl. B. SANDER<sup>80</sup>, 1948, S. 125 ff. oder D. HOENES<sup>49</sup>, S. 455 ff.). Zur Ermittlung von Winkelbeziehungen oder zum Vergleich mit röntgenographisch bestimmten Gefügedaten anderer Kristallrichtungen sind die gewonnenen Ergebnisse in die stereographische Projektion zu übertragen.

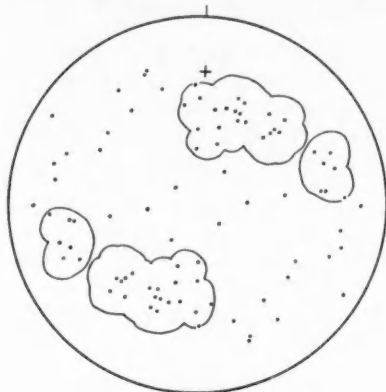


Abb. 25

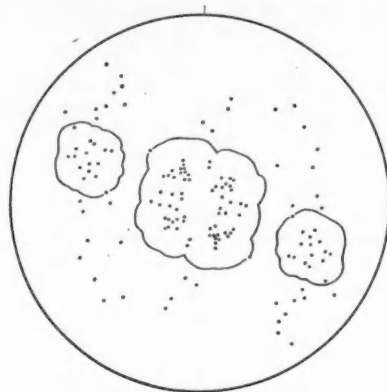


Abb. 26

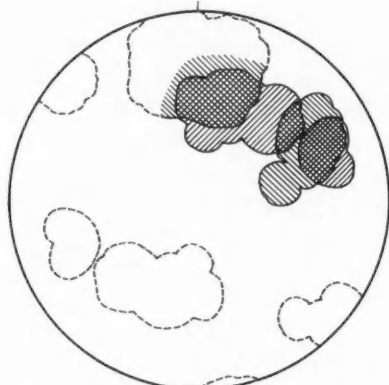


Abb. 27

Abb. 25 u. 26. Zwei Gefügediagramme, gemessen nach der Bireflexionsmethode, für eine *Pyrrhotin*-Derberz-Probe von Bayerland; Schnittflächen unter  $56^\circ$  zueinander geneigt. (Die Mitte von Abb. 26 entspricht der Lage des Kreuzes in Abb. 25). *Flächentreues* Schmidtsches Netz, jeweils *beide* Lagemöglichkeiten eingetragen. Ausgezählt mit Zählkreis von 1 % der Projektionsfläche. Abb. 25: je 44 Pole, Isopykne bei 4 Polen in 1 % der Fläche (9 % der Pole). Abb. 26: je 71 Pole, Isopykne bei 6 Polen in 1 % der Fläche (8,5 % der Pole)

Abb. 27. Abb. 26 durch Wälzen mit Abb. 25 zur Deckung gebracht. Die reellen Maxima fallen zusammen (schraffiert), die nicht reellen liegen getrennt (gestrichelt)

Als Beispiel sind in Abb. 25 und 26 zwei Gefügediagramme für verschiedene Schnittrichtungen durch dasselbe *Pyrrhotin*-Derberz (nach Bireflexionsmessungen) mit jeweils *beiden* Lagemöglichkeiten für die *c*-Achsen wiedergegeben. Nach dem Aufeinanderwälzen (Abb. 27) ist mit Sicherheit festzustellen, daß die obere Regelungsgruppe der Abb. 25 reell ist, die untere dagegen nicht. (Dieses Ergebnis konnte durch Vergleich mit einem röntgenographisch gewonnenen (1120)-Diagramm der gleichen Probe bestätigt werden). In der Mitte der Abb. 26 ist dagegen keine sichere Klärung möglich. — Die nicht völlige Deckung der reellen Maxima in Abb. 27 rührt von der zu geringen Kornzahl her (die ungenügende Reproduzierbarkeit von Einzelheiten gilt auch für die meisten aller im Durchlicht gemessenen Gefügediagramme; vgl. Kapitel I, 7, a), sie kann aber zusätzlich durch eine schwache Inhomogenität des Regelungsgrades beeinflusst sein.

Die grundsätzliche Zweideutigkeit der Meßergebnisse gilt in gleicher Weise auch für die folgenden drei optischen Methoden; die Klärung ist wie hier beschrieben vorzunehmen.

#### e) Photometrische Messung der Anisotropieeffekte

Man könnte die Kornorientierungen auch durch photometrische Erfassung der *Anisotropieeffekte* bei gekreuzten Nicols bestimmen. Wegen einer Reihe

prinzipieller Schwierigkeiten sind solche Messungen bisher jedoch noch nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich.

Als erste Schwierigkeit ist die sehr *geringe Intensität* des bei + N reflektierten Lichtes zu nennen. Nach M. BEREK<sup>6</sup> werden bei Hämatit und Nickelin (Rotnickelkies) in den 45°-Stellungen größenordnungsmäßig 0,02—0,1 % des auffallenden Lichtes (in Luft) bzw. 0,03 bis 0,15 % (bei Ölimmersion) reflektiert. Zur quantitativen Erfassung derart geringer Intensitäten sind sehr empfindliche Meßgeräte erforderlich, wie sie sich noch in der Entwicklung befinden.

Zum zweiten werden solche Meßwerte sehr stark schon von geringen *Fehlern der optischen Anordnung*, insbesondere der Nicolkreuzung (vgl. M. BEREK<sup>6</sup> und die Justieranleitungen bei A. F. HALLIMOND<sup>46</sup>) wie auch der *Politur* beeinflusst. Schon geringe Kratzer können Lichtintensitäten in gleicher Größenordnung wie die anisotrope Aufhellung reflektieren!

Vor allem aber wirkt hier der hohe relative *Streulichtanteil* des bei + N reflektierten Lichtes störend. M. BEREK<sup>10</sup> schrieb deshalb sogar: „Es ist allerdings von vornherein aussichtslos, diese Aufhellung, ähnlich wie das Reflexionsvermögen, photometrisch zu messen; denn der Anteil des Streulichtes zwischen gekreuzten Nicols ist sehr hoch, manchmal sogar noch stärker als selbst die anisotrope Aufhellung.“ Zahlenwerte für diesen Streulichtanteil gab kürzlich H. PILLER<sup>73</sup> an, er wies aber gleichzeitig auch auf einen Weg zu seiner Verminderung hin, der auf einen Vorschlag von E. HEYSE<sup>48</sup> zurückgeht. Man kann auf diesem Wege bei normaler Beobachtung im Erzmikroskop eine wesentliche Kontraststeigerung erreichen.

#### f) Messung des Schwingungszustandes des reflektierten Lichtes

Für die zahlenmäßige Erfassung der Anisotropieeffekte eines opaken Minerals ist eine photometrische Messung der Aufhellung bei gekreuzten Nicols grundsätzlich nicht so gut geeignet wie eine Analyse des *Schwingungszustandes* des reflektierten Lichtes, für die M. BEREK<sup>7</sup> eine Methode und das „Okular mit elliptischem Analysator“ (Fa. E. Leitz, Wetzlar) entwickelte. Wesentliche Bestandteile sind ein drehbarer Analysator und ein drehbarer Glimmerkompensator.

Insbesondere wäre die Größe  $\frac{\nu^2}{1+\tau^2} \cdot \bar{R}$  (M. BEREK<sup>9</sup>) für Orientierungsbestimmungen an einachsigen Erzmineralen geeignet, „die für die Aufhellung zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht ebenso charakteristisch ist wie die Doppelbrechung im durchfallenden Licht“ (M. BEREK). Leider ist jedoch die Absicht M. BEREK<sup>9</sup> (S. 188) nicht mehr zur Ausführung gekommen, eine Apparatur zu entwickeln, mit der seine Werte  $\nu$  und  $\tau$  direkt meßbar sein sollten.

Man kann den Berekschen Wert  $\nu$  (oder auch  $R_2/R_1$ , das ebenfalls stark von der Schnittlage abhängt) zwar auch nach der Methode von M. BEREK<sup>7</sup> bestimmen. Für eine *Gefügeanalyse* ist jedoch der große *Zeitaufwand* nachteilig, der pro Korn einschließlich der nötigen Rechnungen etwa eine halbe Stunde beträgt. Man wird deshalb dieses Verfahren oder auch das prinzipiell sehr ähnliche von A. F. HALLIMOND<sup>46</sup>, S. 122ff. (zu den Unterschieden vgl. auch E. N. CAMERON<sup>16</sup>) doch nur in seltenen Fällen für gefügeanalytische Zwecke heranziehen.

Bei *niedriger symmetrischen* Erzmineralen dürfte eine Gefügeanalyse auf optischem Wege allerdings höchstens mit *diesen* Methoden möglich sein, weil man hier mehrere Bestimmungsstücke pro Korn erhält. Wegen des gegenüber den Röntgenmethoden ungleich höheren Arbeitsaufwandes wurde jedoch hier auf eine Untersuchung dieser Möglichkeiten verzichtet.

Als apparative Ausrüstung ist bei den früheren Auflichtmikroskopen der Firma E. Leitz, Wetzlar, das erwähnte „Okular mit elliptischem Analysator“ erforderlich. Beim Mikroskop Standard GFL Pol. mit Opakilluminator der Firma Carl Zeiss genügt ein zusätzlicher Brace-Köhler-Kompensator (ein um die Tubusachse drehbares  $\lambda/10$ -Präparat), weil der Analysator bereits drehbar und mit einem Nonius versehen ist. Dies gilt auch für ähnliche neuere Mikroskope anderer Firmen. Entsprechende Einrichtungen an amerikanischen und englischen Mikroskopen haben TURNER, BENFORD und McLEAN<sup>96</sup>, A. F. HALLIMOND<sup>46</sup> und zusammenfassend E. N. CAMERON<sup>16</sup> beschrieben.



Wegen Einzelheiten der Gefügemessung sei auf die Mitteilung des Verf. (K. v. GEHLEN<sup>37</sup>) verwiesen; es sind Eichkurven für die weitere Auswertung nötig. Die Klärung der Zweideutigkeit der Meßergebnisse erfolgt nach Kapitel II, 4, d.

Wichtig ist die BEREKSche Methode noch für eine andere Frage: der Wert  $\tau$  stellt bei optisch einachsigen Erzmineralen ein empfindliches Kriterium für die Qualität der *Politur* dar (vgl. M. BEREK<sup>7</sup> oder TURNER, BENFORD u. McLEAN<sup>96</sup>).

#### g) Konoskopische Methode („Hyperbelmethode“ nach TH. ERNST)

Für die Einstellung der Schwingungsrichtungen im Auflicht mit dem „Okular mit elliptischem Analysator“ benutzte schon M. BEREK<sup>7</sup> *konoskopische Bilder*; als erster bildete sie G. F. NEUERBURG<sup>70</sup> ab, der sie bei Verwendung der Bertrandschen Linse erhielt. Seine Beobachtungen wurden später von CAMERON und GREEN<sup>17</sup> überprüft und weiter ausgebaut.

Praktisch gleichzeitig mit G. F. NEUERBURG wies aber schon TH. ERNST in einer Diskussionsbemerkung auf einer Tagung der Mineralogischen Vereinigung (Bonn 1947)<sup>32</sup> erstens auf die *Gesetzmäßigkeiten* solcher Bilder und zweitens auf ihre Brauchbarkeit für die *Gefügeanalyse* hin.

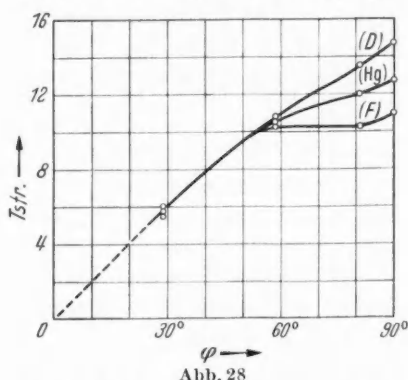


Abb. 28

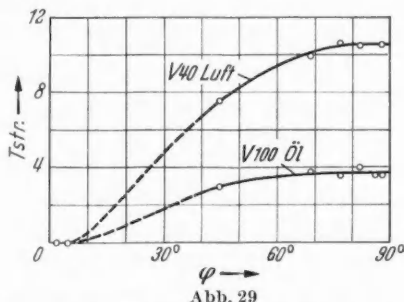


Abb. 29

Abb. 28. Eichkurven für Messungen nach der „Hyperbelmethode“ an *Correllin* (Kupferindig), gemessen an orientierten Schnitten durch Kristalle von Alghero. Gültig für die benutzte Anordnung: Zeiss-Standard-Mikroskop GFL Pol mit Opakilluminator, Meßokular 10 × Pol, Objektiv 100/1,30 Öl Aufl., unter *Ölimmersion*. Benutzte Wellenlängen siehe Tabelle 5. (Im roten Licht waren keine Messungen möglich.) Als Ordinate ist der Hyperbelabstand in 45°-Stellung in Okularteilstrichen angegeben.

Abb. 29. Eichkurven für Messungen nach der „Hyperbelmethode“ an *Pyrrhotin* (Magnetkies), gemessen an orientierten Schnitten durch Kristalle von Trepça. Anordnung wie bei Abb. 28, jedoch einmal mit Objektiv 40/0,65 Aufl. in *Luft*, einmal mit Objektiv 100/1,30 Öl Aufl. unter *Ölimmersion* gemessen. *Weißes Licht* ohne Farbfilter.

Man erhält diese konoskopischen Bilder im Auflichtmikroskop einfach nach Entfernen des Okulars; zum Messen verwendet man ein Mikrometer-Okular zusammen mit der Bertrandschen Linse. Bedingung für vollständige Bilder ist normalerweise nur, daß als Umlenkvorrichtung das Glasplättchen benutzt wird.

Streng genommen handelt es sich um die Beobachtung eines in der bildseitigen Öffnung des Objektivs vorhandenen Lichtquellenbildes zwischen gekreuzten Nicols, das durch die optische Anisotropie des Objektes beeinflusst wird.

Im einachsigen Fall beobachtet man beim Achsenschnitt (wie bei isotropen Mineralen) ein stehendes Kreuz. Mit der Neigung der Schnittnormalen zur *c*-Achse zunehmend öffnet sich das Kreuz bei voller Tischdrehung viermal zu zwei Hyperbeln und verhält sich damit wie ein Schnitt senkrecht zur spitzen Bisectrix eines zweiachsigen Minerals im Durchlicht. Der Abstand der beiden Hyperbeln in 45°-Stellung ändert sich mit der Schnittlage. Wie schon TH. ERNST<sup>32</sup> angab, ist der Zusammenhang nicht linear; Eichkurven dafür zeigen Abb. 28 und 29.

Für die *Orientierungsbestimmung* (K. v. GEHLEN<sup>37</sup>) ist einmal die Kenntnis der Tischstellungen für das geschlossene Kreuz nötig; die beiden optischen Symmetrieebenen liegen



dann parallel den Schwingungsrichtungen der Nicols. Die optische Achse liegt in demjenigen Hauptschnitt, der in  $45^\circ$ -Stellung die beiden Hyperbeln schneidet (entsprechend der Lage der Achsenebene im Durchlichtbild senkrecht zur spitzen Bisectrix). Den Hyperbelabstand mißt man in Diagonalstellung mit einem Mikrometerokular und ermittelt daraus über die Eichkurve den Neigungswinkel  $\varphi$ . Zur Klärung der Zweideutigkeit vgl. wieder Kapitel II, 4, d.

Die Brauchbarkeit dieser eleganten und schnell durchführbaren Methode ist leider durch die *Meßgenauigkeit* der Hyperbelabstände begrenzt. Wie im Durchlicht sind auch hier die Hyperbeln grundsätzlich unscharf, im Gegensatz dazu aber besonders auch an den Stellen stärkster Krümmung, die den Achsenlagen im Durchlichtbild entsprechen würden. Deshalb sind die Hyperbelabstände vor allem bei kleinen Öffnungswinkeln schlecht zu messen.

Beim *Pyrrhotin* (Abb. 29) lassen sich aus diesem Grunde und wegen des Verlaufs der Eichkurve praktisch nur drei Gruppen von Schnittrichtungen unterscheiden: solche mit geringer (einschließlich Achsenschnitt), mit mittlerer und mit großer Neigung zur *c*-Achse. Beim *Covellin* (Abb. 28) ist die Meßgenauigkeit bei nicht zu kleinen Neigungswinkeln deutlich größer. Hier muß man aber wegen der hohen Dispersion in streng monochromatischem Licht arbeiten (mindestens Präzisions-Linienfilter). Die Messungen führt man hier (wie schon bei der Bireflexion, vgl. Abb. 24, S. 375) zweckmäßig im gelben Licht der D-Linie durch.

Beim Zeiss-Standard-Mikroskop mit Opakilluminator erwies sich das Objektiv 40/0,65 Aufl. Pol. als am günstigsten für die Beobachtung und Messung; nur beim *Covellin* wichen die Hyperbeln dann noch über den Rand des Gesichtsfeldes hinaus auseinander, so daß hier das Objektiv 100/1,30 Oel Aufl. Pol. benutzt werden mußte. — Die Eichkurven gelten jeweils nur für die verwandte Apparatur.

Für *qualitative* oder *halbquantitative* Gefügeuntersuchungen ist diese Methode wegen ihres sehr geringen Zeitbedarfs sehr zu empfehlen, wenn nur das betreffende einachsige Erzmineral genügend große Hyperbelabstände zeigt. Für *quantitative* Darstellungen (Konstruktion von Gefügediagrammen) ist dagegen die Bireflexionsmethode wesentlich genauer.

## 5. Methoden mit chemischer Vorbehandlung der Schliffe

Abschließend ist noch auf eine Gruppe weiterer optischer Methoden der Orientierungsbestimmung hinzuweisen, die in der Metallkunde weit verbreitet sind. Bei ihnen ist eine chemische Vorbehandlung der Schliffe nötig. Eine neuere Übersicht über diese Methoden gab H. KOSTRON<sup>58</sup>.

Hierher gehören die verschiedenen *Ätzmethoden*, die vor allem von G. TAMMANN für Orientierungsbestimmungen an Metallen entwickelt wurden. Man kann *Ätzfiguren* erzeugen und diese dann einzelnen vermessen, was allerdings oft schwierig ist. Meist werden deshalb *Schimmermethoden* angewandt, bei denen die Gesamtheit der Ätzflächen eines Kornes (nach „Kornflächenätzung“) bei bestimmter Orientierung zur Richtung des einfallenden Lichtes einen Lichtschimmer reflektiert. Daneben sind auch schon Messungen des *Reflexionsvermögens* geätzter Metallkörner bei  $+N$  durchgeführt und zur quantitativen Bestimmung von Metalltexturen benutzt worden (z. B. NEWTON und VACHER<sup>71</sup>). Einen Übergang zu den folgenden Methoden stellt die Auswertung einer „*Schraffurätzung*“ (H. KOSTRON) dar.

Bei der zweiten Methodengruppe wird nicht die Metalloberfläche teilweise weggelöst, sondern es werden *zusätzliche Oberflächenschichten* erzeugt. Für die Gefügeanalyse ist wichtig, daß es in manchen Fällen auch gelingt, durchsichtige doppelbrechende Oberflächenschichten *orientiert* zu den einzelnen Metallkörnern aufzubringen. Interferenzfarben und Auslöschungsstellungen (nach Reflexion an der Metalloberfläche bei  $+N$ ) lassen dann die Orientierung der Kristalle der Oberflächenschicht und damit auch die Orientierung der Metallkörner erkennen. Zu nennen sind hier etwa die qualitativen Untersuchungen von HONE und PEARSON<sup>51</sup> am Aluminium und vor allem die von ERNST und LAVES<sup>33</sup> am *Magnesium*, wo derartige halbquantitative Bestimmungen — besonders empfindlich bei Verwendung des „Gipsblattes

in Subparallelstellung“ nach LAVES und ERNST<sup>60</sup> — zur Aufklärung des bis dahin teilweise unbekannten Verformungsverhaltens geführt haben.

Quantitative Bestimmungen (Konstruktion von Gefügediagrammen) wären nach dieser Methode bei Parallelverwachsungen der Achsenrichtungen eines einachsigen Metalls und einer einachsigen Oberflächenschicht mit der von H. TSCHOEPKE<sup>95</sup> angegebenen Methode der Doppelbrechungsmessung durchsichtiger Kristalle im Auflicht durchführbar, wobei die Ergebnisse allerdings wieder zweideutig wären.

Für die *Erzgefügeuntersuchung* sind derartige Methoden quantitativer Art bisher noch nicht eingesetzt worden. Sie kämen zunächst nur für völlig *monomineralische* Erze — entsprechend den bisherigen Untersuchungen an Metallen — in Frage. Bei Erzen mit *mehreren* Mineralen dürfte dagegen die Reproduzierbarkeit auch dann kaum zu gewährleisten sein, wenn man (nach einem Vorschlag von Herrn Prof. ERNST) ein nicht dissoziierendes Lösungsmittel für die Ätzflüssigkeit verwendet. Bei Wasser als Lösungsmittel gelten selbstverständlich alle Vorbehalte, die zuletzt von P. RAMDOHR<sup>75</sup>, S. 183 ff., und H. SCHNEIDERHÖHN<sup>86</sup>, S. 175 ff., ausgesprochen wurden.

Da diese Methoden besonders der röntgenographischen Gefügeanalyse mit dem Texturgoniometer in der *Aussagesicherheit* für *quantitative* Messungen unterlegen sind, wurde vorerst davon abgesehen, Reihenversuche zur Ermittlung geeigneter chemischer Reaktionen bei Erzen anzustellen.

### III. Schluß

Im Rahmen dieser zunächst rein methodischen Arbeit soll nur noch ein weiteres Beispiel folgen, das nach den Einzelbeispielen röntgenographischer Messungen am Hämatit (Abb. 5 und 6), am Pyrit (Abb. 11—13), am Sphalerit (Abb. 14) und am Chromit (Abb. 20 und 21) Gefügediagramme von *Pyrrhotin* (Magnetkies) zeigt. Der Pyrrhotin ist für Gefügemessungen als ziemlich verbreitetes einachsiges Erzmineral besonders geeignet, zumal bei ihm — wenn nötig — vier günstig gelegene Reflexe für *röntgenographische Messungen* herangezogen werden können. Da jedoch kein brauchbarer Basisreflex vorhanden ist, müssen zur direkten Feststellung der Regelung der *c*-Richtung *optische* Messungen durchgeführt werden.

Vom gleichen Anschliff eines sehr pyrrhotin-reichen Derberzes aus dem M-Lager der Kieslagerstätte Bayerland bei Waldsassen (Opf.) wurden röntgenographisch Gefügediagramme für die Reflexe (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) und (10 $\bar{1}$ 2) aufgenommen (Abb. 30—33). Sie weisen deutliche Regelung in Gürteln um die röntgenographisch nicht direkt faßbaren Maxima der (0001)-Pole auf. Allerdings zeigen besonders Abb. 30 und 31, daß nicht nur ein einziges scharfes (0001)-Maximum, sondern zwei ziemlich nahe beieinander liegende vorhanden sein müssen. Dies geht auch aus der unsymmetrischen Anordnung der Maxima auf den Gürteln in allen vier Diagrammen hervor. Direkt bestätigt wird dieser Befund durch eine *optische* Gefügeanalyse nach der Bireflexionsmethode (Abb. 34), die die Regelung der (0001)-Pole liefert. Das reelle und das nicht reelle Regelungsmaximum (vgl. Kapitel II, 4, d) lassen sich hier schon durch den Vergleich mit Abb. 30—33 eindeutig unterscheiden.

Das orientiert mitten aus dem Lager entnommene Derberz von Bayerland, an dem makroskopisch weder *s*-Flächen noch *b*-Achsen mit Sicherheit zu erkennen waren, weist also trotzdem eine ausgezeichnete Einregelung der Basisflächen des Pyrrhotins auf. Sichere Schlüsse hinsichtlich der Prägung dieser *s*-Fläche in Ergänzung der Gefügeuntersuchung der Grube Bayerland durch W. SPROSS<sup>93</sup> können jedoch erst nach Bearbeitung eines größeren Materials gezogen werden.

Wenn auch in diesem einfachen Fall die röntgenographische Gefügemessung kaum zusätzliche Regelungsdaten gegenüber der optischen erkennen läßt — so

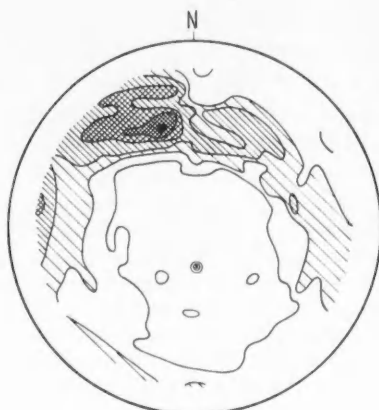
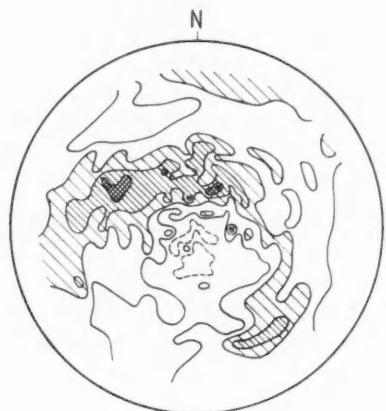
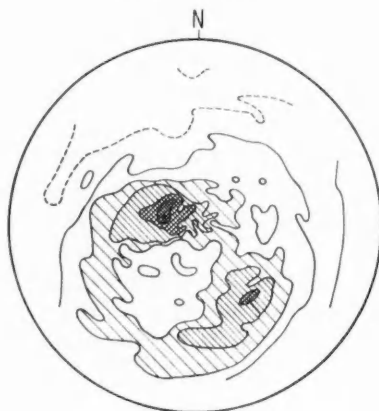
Abb. 30:  $(10\bar{1}0)$ Abb. 31:  $(11\bar{2}0)$ Abb. 32:  $(10\bar{1}1)$ Abb. 33:  $(10\bar{1}2)$ 

Abb. 30—34. Fünf Gefügediagramme des gleichen Schnittes durch ein Pyrrhotin-Derberz, Grube Bayerland, M-Lager, abgescherter Teil, 180 m-Sohle, Koordinaten  $\times 202411/y 54214$ . Abb. 30: röntgenographisch gemessen in  $(10\bar{1}0)$  bei  $2\theta$  (FeK $\alpha$ ) =  $37,0^\circ$ ,  $\tau = 8,5$  sec, Isopyknen bei 1, 2, 3, 4 und 5 Einheiten. Abb. 31: röntgenographisch gemessen in  $(11\bar{2}0)$  bei  $2\theta$  (FeK $\alpha$ ) =  $68,6^\circ$ ,  $\tau = 8,5$  sec, Isopyknen bei 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Einheiten. Abb. 32: röntgenographisch gemessen in  $(10\bar{1}1)$  bei  $2\theta$  (FeK $\alpha$ ) =  $43,2^\circ$ ,  $\tau = 8,5$  sec, Isopyknen bei 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Einheiten. Abb. 33: röntgenographisch gemessen in  $(10\bar{1}2)$  bei  $2\theta$  (FeK $\alpha$ ) =  $56,0^\circ$ ,  $\tau = 8,5$  sec, Isopyknen bei 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Einheiten. Abb. 34: optisch gemessen (Bireflexionsmethode), (0001). Aus flächentreuer in die stereographische Projektion übertragen. 46 Pole. Isopyknen bei 2, 4, 6 Polen in 1% der Fläche. Gestrichelt = nicht reelle zweite Möglichkeit. Der Schnitt liegt horizontal; alle fünf Diagramme sind stereographische Projektionen der unteren Halbkugel

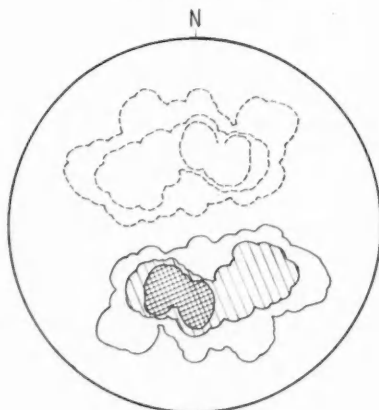


Abb. 34: (0001)

daß hier eventuell schon die Messung nach der Bireflexionsmethode allein genügt hätte —, so geht doch aus dem Beispiel hervor, wie zweckmäßig bei komplizierteren Regelungen eine Kombination röntgenographischer und optischer

Gefügemessungen ist, wie sie schon vor 30 Jahren von B. SANDER (in SANDER und SACHS<sup>82)</sup> empfohlen wurde. Dies gilt insbesondere dann, wenn neben der Frage nach der Regelung der optischen Achsen einachsiger Minerale auch die nach der Regelung anderer Gitterrichtungen gestellt wird. Im Falle des Pyrrhotins würde man dann von den dargestellten vier röntgenographischen Meßmöglichkeiten die geeignetste auswählen.

Für röntgenographische Gefügemessungen soll hier noch einmal die Forderung erhoben werden, daß möglichst nur solche Proben untersucht werden sollten, die in bezug auf den Regelungsgrad *homogen* sind. Dies gilt nicht nur für den Schliffbereich (wegen der wechselnden Stellung und Größe des Röntgenflecks), sondern — wie für jede gefüge-analytische Untersuchung — auch im großen, wenn keine Spezialuntersuchung der lokalen Gefüge-inhomogenitäten beabsichtigt ist.

„Es kann die Gefügeanalyse in günstigen Fällen mehrere zeitlich aufeinanderfolgende Beanspruchungen zu erkennen gestatten, es kann aber umgekehrt bei komplizierteren Verhältnissen wie Verknüpfungen von hartem und weichem Material und lokal ganz schnell wechselnden Verhältnissen eine solche Analyse von vornherein zwecklos sein, d. h. sie würde ... nur belanglose — wenn auch exakte — Teilresultate, gültig für kleinste Erstreckung, geben“ (P. RAMDOHR<sup>76</sup>, S. 218). Einer Erzgefügeuntersuchung hat also im Normalfall eine gründliche Bearbeitung der betreffenden Lagerstätte vorauszugehen!

Auf die Methodik der Gefügesynthese (der Ausdeutung der erhaltenen Gefügediagramme) wie auch auf die grundsätzlichen Möglichkeiten, für die *Kristallphysik* wichtige Schlüsse aus Gefügeregelungen von Einzelmineralen zu ziehen, soll in dieser Arbeit nicht eingegangen werden. Die neuen Meßmöglichkeiten geben jedoch der *Erzgefügeforschung* ein wesentlich weiteres Betätigungsfeld als bisher, so daß hier wohl schon bald neue Erkenntnisse zu erwarten sind. Außerdem läßt sich die hier dargestellte Methodik der Gefügemessung mit dem Zählrohr-Texturgoniometer natürlich auch bei *durchsichtigen* Kristallarten anwenden; hier öffnen sich insbesondere für die Gefügeuntersuchung *feinkörniger Gesteine* wie auch *keramischer Körper* neue Wege.

### Zusammenfassung

Im Rahmen der Gefügekunde geologischer Körper ist die *Regelung opaker Minerale* bisher nur in sehr geringem Maße untersucht worden. Dies hatte vor allem methodische Gründe. Zwar führte schon 1933 D. SCHACHNER-KORN eine erste Untersuchung der Methoden für eine quantitative Gefügeanalyse von Erzmineralen durch. Damals kam hierfür jedoch praktisch nur eine Einmessung von Spaltflächen, Zwillingslamellen usw. unter dem Mikroskop in Frage.

Inzwischen haben sich die Meßmöglichkeiten so sehr erweitert, daß es angebracht erschien, eine neue Methodik der Gefügeanalyse von Erzen auszuarbeiten. Neben den alten Methoden, die insbesondere beim Galenit (Bleiglanz) ihre Bedeutung behalten, können für die *optische* Orientierungsbestimmung einachsiger Erzminerale neue Methoden einer Messung optischer Daten angegeben werden, vor allem einer quantitativen Bestimmung der Bireflexion.

Während aber die verschiedenen mikroskopischen Methoden jeweils nur für einen begrenzten Kreis von Mineralen in Frage kommen, ist die *röntgenographische* Gefügeanalyse allgemein anwendbar, besonders auch für sehr feinkörnige Proben und für die Ermittlung der Regelung optisch nicht erfaßbarer Kristallrichtungen, wenn nur genügend starke und günstig gelegene Reflexe vorhanden sind. In den von der Metallkunde entwickelten Zählrohr-Texturgoniometern stehen jetzt Geräte zur Verfügung, die mit relativ geringem Zeitaufwand eine fast unmittelbare Aufnahme von Gefügediagrammen gestatten.

Allerdings treten bei der Untersuchung mehrphasiger Proben zusätzliche Schwierigkeiten auf, die bisher in der Metallkunde nicht berücksichtigt zu werden brauchten. Es werden deshalb eingehend die Grundlagen der Messung mit Texturgoniometern behandelt und — wo nötig — weiterentwickelt. Gegenüber den Meßverfahren mit normalen Zählrohr-goniometern bestehen einige wesentliche Unterschiede.

Die abgeleitete Methodik für die Gefügeanalyse mit Zählrohr-Texturgoniometern ist naturgemäß in ihrer Anwendung nicht auf Erze beschränkt, sondern kann auch für Orientierungsmessungen an allen anderen ein- oder mehrphasigen Gemischen verschiedener Kristallarten (Gesteine, keramische Körper o. a.) zugrunde gelegt werden.

Abschließend möchte ich zuerst Herrn Prof. Dr. TH. ERNST herzlich für die erste Anregung zu einer methodischen Untersuchung über Erzgefüge, für seine tatkräftige Unterstützung und sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit danken.

Der Firma Siemens & Halske AG., Karlsruhe, danke ich für die zunächst leihweise Überlassung eines Texturgoniometers an das Mineralogische Institut der Universität Erlangen. Der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, insbesondere Herrn Dr. H. PILLER, danke ich für die Ermöglichung der Messungen mit dem neu entwickelten Reflexionsmeßgerät sowie für die leihweise Überlassung einer Photozellenanordnung. Herrn Prof. Dr. C. W. CORRENS möchte ich für die leihweise Überlassung eines Berek'schen Meßokulars und eines Mikrophotometers aufrichtig danken, außerdem Herrn Prof. Dr. P. RAMDOHR, Herrn Doz. Dr. H. HÜTTENHAIN, Herrn Doz. Dr. H. MEIXNER und Herrn Doz. Dr. A. HELKE für die Übermittlung geeigneten Probenmaterials. Herrn Dr.-Ing. E. KRAUME und Herrn Dr.-Ing. W. SPROSS danke ich für die Erlaubnis zur Probenahme in den Gruben Rammelsberg und Bayerland.

Herrn Dr. W. FORKEL danke ich herzlich für manche Diskussionen und manche apparative Hilfe sowie für die kritische Durchsicht des Manuskriptes. Für die Durchsicht von Teilen des Manuskriptes möchte ich auch Herrn Dr. H. PILLER und meinem Bruder G. v. GEHLEN Dank sagen. Meiner lieben Frau danke ich für ihre Mithilfe bei der Auswertung der Registrierkurven des Texturgoniometers.

### Literatur

- <sup>1</sup> ALEXANDER, L., and H. P. KLUG: Basic aspects of X-ray absorption in quantitative diffraction analysis of powder mixtures. *Anal. Chem.* **20**, 886—889 (1948).
- <sup>2</sup> ALEXANDER, L., E. KUMMER and H. P. KLUG: Dead time and non-linearity characteristics of the Geiger-counter X-ray spectrometer. *J. appl. Phys.* **20**, 735—740 (1949).
- <sup>3</sup> American Society for Testing Materials: Tentative method for preparing quantitative pole figures of metals. A.S.T.M. Standards, E 81—49 T, 1949; E 81—54 T, 1954.
- <sup>4</sup> BAILLY, R.: Utilisation des radiations infra-rouges dans les recherches minéralogiques et en particulier pour la détermination des minéraux opaques. *Bull. Soc. franç. Minéral.* **70**, 49—152 (1947).
- <sup>5</sup> BAILLY, R.: Infrared light for mineral determination. *Amer. Mineralogist* **33**, 519—531 (1948).
- <sup>6</sup> BEREK, M.: Die Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht. *Z. Kristallogr.* **89**, 125—143 (1934).
- <sup>7</sup> BEREK, M.: Optische Meßmethoden im polarisierten Auflicht. *Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr.* **22**, 1—104 (1937).
- <sup>8</sup> BEREK, M.: Ein mikroskopisches Verfahren zur Bestimmung der komplexen Brechungsindizes für homogene Lichtwellen in optisch isotropen und anisotropen absorbierenden Medien. *Mitt. Leitz-Werke Nr 63*, 1—10 (1941).
- <sup>9</sup> BEREK, M.: Zur Messung der Stärke des Anisotropieeffekts zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht. *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Mh., Abt. A* 185—188 (1943).
- <sup>10</sup> BEREK, M.: Die anisotrope Aufhellung zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht. *Optik II* **23**, 332—341 (1947).
- <sup>11</sup> BORCHERT, W.: Photometrie von Dünnschliffen. *Fortschr. Mineral.* **28**, 21 (1950).
- <sup>12</sup> BRAITSCH, O.: Quantitative Auswertung einfacher Gefügediagramme. *Heidelb. Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **5**, 210—226 (1956).
- <sup>13</sup> BRAITSCH, O.: Über die natürlichen Faser- und Aggregationstypen beim SiO<sub>2</sub>, ihre Wachstumsformen, Richtungsstatistik und Doppelbrechung. *Heidelb. Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **5**, 331—372 (1957).
- <sup>14</sup> BRINDLEY, G. W.: The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys. *Philos. Mag.* (7) **36**, 347—369 (1945).
- <sup>15</sup> BUNK, W., K. LÜCKE u. G. MASING: Zur Anwendung des Zählrohres für die Texturbestimmung. *Z. Metallkunde* **45**, 269—275 (1954).



- <sup>16</sup> CAMERON, E. N.: Apparatus and techniques for the measurement of certain optical properties of ore minerals in reflected light. *Econ. Geol.* **52**, 252—268 (1957).
- <sup>17</sup> CAMERON, E. N., and L. H. GREEN: Polarization figures and rotation properties in reflected light and their application to the identification of ore minerals. *Econ. Geol.* **45**, 719—754 (1950).
- <sup>18</sup> CAPDECOMME, L., et J. ORCEL: Détermination des propriétés optiques des cristaux opaques à l'aide du microscope métallographique polarisant. *Rev. Opt. théor. instrument.* **20**, 47—114 (1941).
- <sup>19</sup> CARAPEZZA, M.: Studio delle orientazioni regolate nelle rocce a mezzo dello spettrometro a raggi X. *Rendic. Soc. Miner. Ital.* **13**, 131—134 (1957).
- <sup>20</sup> CHERNOCK, W. P., and P. A. BECK: Analysis of certain errors in the X-ray reflection method for the quantitative determination of preferred orientations. *J. appl. Phys.* **23**, 341—345 (1952).
- <sup>21</sup> CHERNOCK, W. P., M. H. MUELLER, H. R. FISH and P. A. BECK: An automatic X-ray reflection specimen holder for the quantitative determination of preferred orientation. *Rev. Sci. Instrum.* **24**, 925—928 (1953).
- <sup>22</sup> CHUDOBA, K.: Über die Festlegung kristallographischer Richtungen in opaken Mineralien und Erzen im auffallenden Licht. *Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A* **14**—18 (1930).
- <sup>23</sup> DAWSON, W. E.: A simple method for determining the orientation and structure of crystals with X-rays. *Philos. Mag.* (7) **5**, 756—768 (1928).
- <sup>24</sup> DECKER, B. F., E. T. ASP and D. HARKER: Preferred orientation determination using a Geiger counter X-ray diffraction goniometer. *J. appl. Phys.* **19**, 388—392 (1948).
- <sup>25</sup> DRESCHER, F. K.: Ein großes Universal-Drehinstrument zur Gefügeuntersuchung. *Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A* **167**—172 (1932).
- <sup>26</sup> DRESCHER-KADEN, F. K.: Zur Darstellung des Regelungsgrades eines Gefüges. *Tschermaks min. petr. Mitt.* (3) **4**, 159—177 (1954).
- <sup>27</sup> DUNN, C. G.: The analysis of quantitative pole-figure data. *J. appl. Phys.* **25**, 233—236 (1954).
- <sup>28</sup> EHRENBURG, H.: Ein neuer Universaldrehtisch für Anschliffe und seine Anwendungsmöglichkeiten. *Erzmetall* **3**, 65—69 (1950).
- <sup>29</sup> ENGELHARDT, W. v.: Über die Möglichkeit der quantitativen Phasenanalyse von Tonen mit Röntgenstrahlen. *Z. Kristallogr.* **106**, 430—459 (1955).
- <sup>30</sup> ENGELHARDT, W. v.: Möglichkeiten der quantitativen Phasenanalyse von Tonen mit Röntgenstrahlen. *Geol. Fören. Förh.* **81**, 374—388 (1959).
- <sup>31</sup> ENGELHARDT, W. v., u. S. HAUSSÜHL: Röntgenographische Phasenanalyse grobkristalliner Gesteine. *Chem. d. Erde* **20**, 155—161 (1960).
- <sup>32</sup> ERNST, TH.: Diskussionsbemerkung (1947). *Fortschr. Mineral.* **26**, 54 (1950).
- <sup>33</sup> ERNST, TH., u. F. LAVES: Über die Verformung des Magnesiums und seiner Legierungen. *Z. Metallkunde* **40**, 1—12 (1949).
- <sup>34</sup> FAIRBAIRN, H. W.: *Structural petrology of deformed rocks.* Cambridge/Mass.: Addison-Wesley 1949.
- <sup>35</sup> FEDOROV, F. I.: *Optik anisotroper Medien.* 1958. [Russisch.] Nach <sup>43</sup>.
- <sup>36</sup> FIELD, M., and M. E. MERCHANT: Reflection method of determining preferred orientation on the Geiger counter spectrometer. *J. appl. Phys.* **20**, 741—745 (1949).
- <sup>37</sup> GEHLEN, K. v.: Eine Gefügeanalyse von Magnetkies (Pyrrhotin,  $\sim$  FeS). *Naturwissenschaften* **44**, 394—395 (1957).
- <sup>38</sup> GEHLEN, K. v.: Beispiele von Gefügeregelungen optisch isotroper und anisotroper Erzminerale und Methoden zu ihrer Untersuchung. (Vortrag 1959.) *Fortschr. Mineral.* **38** (1960).
- <sup>39</sup> GEISLER, A. H.: Crystal orientation and pole figure determination. In: *Modern research techniques in physical metallurgy*, pp. 131—153. Cleveland/Ohio: Amer. Soc. Metals 1953.
- <sup>40</sup> GEISLER, A. H.: Automatic pole figure recorder. *Rev. Sci. Instrum.* **25**, 727—732 (1954).
- <sup>41</sup> GEISLER, A. H.: Spurious areas in pole figures. *J. appl. Phys.* **25**, 1245—1249 (1954).
- <sup>42</sup> GLOCKER, R.: *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde*, 3. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1949.
- <sup>43</sup> GONCHARENKO, A. M., and F. I. FEDOROV: Surfaces of refraction and absorption of absorbing crystals. *Kristallografija* **3**, 592—598 (1958). [Engl. Übersetzung.]



- <sup>44</sup> GREWEN, J., A. SEGMÜLLER u. G. WASSERMANN: Zählrohr-Verfahren mit einem neu-entwickelten Probenhalter zur Darstellung von Texturen in quantitativen Polfiguren. Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 115—118 (1958).
- <sup>45</sup> HAESSNER, F.: Zur Ermittlung von Texturen metallischer Werkstoffe mit Zählrohr-verfahren. Metall **12**, 89—95, 1094—1101 (1958).
- <sup>46</sup> HALLIMOND, A. F.: Manual of the polarizing microscope. York/England: Cooke, Troughton & Simms 1953.
- <sup>47</sup> HEY, M. H.: The determination of the orientation of section planes of meteoritic irons. Mineral. Mag. **26**, 141—166 (1942).
- <sup>48</sup> HEYSE, E.: Über Anwendung von polarisiertem Licht zur Erzielung von Reflexfreiheit bei Auflichtbeleuchtung. Zeiss-Nachr. (1), H. 7, 1—6 (1934).
- <sup>49</sup> HOENES, D.: Mikroskopische Grundlagen der technischen Gesteinskunde. In H. FREUND, Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Bd. IV/1, S. 321—695. 1955.
- <sup>50</sup> HOLDEN, A. N.: A spiral-scanning X-ray reflection goniometer for the rapid determination of preferred orientations. Rev. Sci. Instrum. **24**, 10—12 (1953).
- <sup>51</sup> HONE, A., and E. C. PEARSON: Grain orientation in aluminum revealed by anodic film. Metal Progress **53**, 363—366 (1948).
- <sup>52</sup> HUTTENLOCHER, H.: Die Blei-Zinklagerstätten von Goppenstein (Wallis). Beitr. Geol. Schweiz, Geotechn. Ser. **16**, H. 2 (1931).
- <sup>53</sup> JAHNKE u. EMDE: Tafeln höherer Funktionen, 4. Aufl. Leipzig: Teubner 1948.
- <sup>54</sup> KLUG, H. P., and L. E. ALEXANDER: X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York and London: Wiley & Sons, Chapman & Hall 1954.
- <sup>55</sup> KORN, D.: Ein deformiertes Flußpat-Quarz-Kupferkiesgefüge aus einer mittelschwedischen Sulfidlagerstätte. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Abh., Abt. A, Beil.-Bd. **66**, 433 bis 459 (1933).
- <sup>56</sup> KORN, D.: Zur Lagebestimmung opaker Erze und Metalle im Mikroskop. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Abh., Abt. A, Beil.-Bd. **67**, 428—461 (1933).
- <sup>57</sup> KORN, D.: Die Lagebestimmung opaker Mineralien im Mikroskop. In H. SCHNEIDERHÖHN u. P. RAMDOHR, Lehrbuch der Erzmikroskopie, Bd. I/1, S. 265—302. Berlin: Borntraeger 1934.
- <sup>58</sup> KOSTRON, H.: Metallographische Arbeitsverfahren zur kristallographischen Indizierung von Kornschnittflächen. Mikroskopie (Wien) **6**, 362—372 (1951).
- <sup>59</sup> KRATKY, O.: Ein Röntgengoniometer für die Polykristalluntersuchung. Z. Kristallogr. **72**, 529—540 (1930).
- <sup>60</sup> LAVES, F., u. TH. ERNST: Die Sichtbarmachung des Charakters (+ bzw. —) äußerst schwacher Doppelbrechungseffekte. Naturwissenschaften **31**, 68—69 (1943).
- <sup>61</sup> MALMQVIST, D.: Mikrophotographische Aufnahmen von Achsenbildern opaker Mineralien im Ultrarot. Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A, 209—213 (1935).
- <sup>62</sup> MUELLER, M. H., and H. W. KNOTT: Quantitative pole figures for sheet material by the reflection technique. Rev. Sci. Instrum. **25**, 1115—1118 (1954).
- <sup>63</sup> MÜNZNER, H., u. P. SCHNEIDERHÖHN: Das Sehnenschnittverfahren. Heidelb. Beitr. Mineral. u. Petrogr. **3**, 456—471 (1953).
- <sup>64</sup> NEFF, H.: Ein neues Zählrohrgoniometer für die Texturbestimmung an Blechen. Z. Metallkunde **47**, 646—649 (1956).
- <sup>65</sup> NEFF, H.: Texturbestimmungen mit einem Zählrohrgoniometer. Siemens-Z. **31**, 23—30 (1957).
- <sup>66</sup> NEFF, H.: Texturbestimmung mit Röntgenstrahlen. Arch. techn. Mess. **5**, 9114—9122 75—78 (1959).
- <sup>67</sup> NEFF, H.: Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse. München: Oldenbourg 1959.
- <sup>68</sup> NEFF, H., u. P. PAULITSCH: Bestimmung natürlicher Korngefüge mit dem Zählrohr-goniometer. Naturwissenschaften **46**, 490 (1959).
- <sup>69</sup> NEFF, H., u. P. PAULITSCH: Röntgenographische Bestimmung der Hämatitregel in natür-lichen Gefügen. Neues Jb. Mineral., Abh. **94** (RAMDOHR-Festschr., im Druck).
- <sup>70</sup> NEUERBURG, G. J.: Optical figures obtained with the reflecting microscope. Amer. Mineralogist **32**, 527—546 (1947).
- <sup>71</sup> NEWTON, C. J., and H. C. VACHER: Correlation of polarized light phenomena with the orientation of some metal crystals. J. Res. nat. Bur. Standards **53**, 1—12 (1954).

- <sup>72</sup> PAULITSCH, P.: Fortschritte in der Gefügekunde. *Fortschr. Mineral.* **35**, 184—211 (1958).
- <sup>73</sup> PILLER, H.: Kontraststeigerung in der Auflichtmikroskopie. *Zeiss-Werk-Z.* **7**, 87—91 (1959).
- <sup>74</sup> RAMDOHR, P.: Beobachtungen an durchbewegten Erzen von Routivare, Nordschweden. *Geol. Fören. Förh.* **67**, 367—388 (1945).
- <sup>75</sup> RAMDOHR, P.: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin: Akademie-Verlag 1950.
- <sup>76</sup> RAMDOHR, P.: Spezielle mineralogische Untersuchung der eigentlichen Lagerstätte. In E. KRAUME, Die Erzlager des Rammelsberges bei Goslar. *Beih. Geol. Jb.* **18**, 176—229 (1955).
- <sup>77</sup> REHWALD, G.: Eine neue Schleif- und Poliermaschine für die Anfertigung von Erz- und Metallanschliffen. *Fortschr. Mineral.* **31**, 17—19 (1953).
- <sup>78</sup> SAGEL, K.: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse. *Anl. f. d. chem. Laboratoriumspraxis.* VIII. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958.
- <sup>79</sup> SALOMON, W.: Über die Berechnung des variablen Werthes der Lichtbrechung in beliebig orientirten Schnitten optisch einaxiger Mineralien von bekannter Licht- und Doppelbrechung. *Z. Kristallogr., Mineral.*, **26**, 178—187 (1896).
- <sup>80</sup> SANDER, B.: Einführung in die Gefügekunde der geologischen Körper. 2 Bde. Wien u. Innsbruck: Springer 1948/50.
- <sup>81</sup> SANDER, B., u. M. PERNT: Zur petrographisch-tektonischen Analyse. I. *Jb. geol. Bundesanst.* **73**, 183—253 (1923).
- <sup>82</sup> SANDER, B., u. G. SACHS: Zur röntgenoptischen Gefügeanalyse von Gesteinen. *Z. Kristallogr.* **75**, 550—571 (1930).
- <sup>83</sup> SCHACHNER-KORN, D.: Ein metamorphes Erzgefüge. Heidelberg. *Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **1**, 407—426 (1948).
- <sup>84</sup> SCHACHNER-KORN, D.: Ein Wachstums- und ein Rekristallisationsgefüge von Bleiglanz aus einer rheinischen Lagerstätte. *Tschermaks min. petr. Mitt.* (3) **4**, 111—116 (1954).
- <sup>85</sup> SCHNEIDERHÖHN, H.: Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen und Aufbereitungsprodukten besonders im auffallenden Licht. Berlin: Ges. Dt. Metallh. u. Bergl. 1922.
- <sup>86</sup> SCHNEIDERHÖHN, H.: *Erzmikroskopisches Praktikum.* Stuttgart: Schweizerbart 1952.
- <sup>87</sup> SCHULZ, L. G.: A direct method of determining preferred orientation of a flat reflection sample using a Geiger counter X-ray spectrometer. *J. appl. Phys.* **20**, 1030—1033 (1949).
- <sup>88</sup> SCHUMANN, H.: Optische Bestimmung der räumlichen Orientierung einachsiger Minerale ohne Drehtisch. *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A, Beil.-Bd.* **75**, 110—134 (1939).
- <sup>89</sup> SILVERMAN, E. N., and TH. F. BATES: X-ray diffraction study of orientation in the Chattanooga shale. *Amer. Mineralogist* **45**, 60—68 (1960).
- <sup>90</sup> SIMONS, H.: Über Auftreten und Aufbau einiger mittelschwedischer Sulfidlagerstätten. Diss. T. H. Aachen 1922 (Mskt.).
- <sup>91</sup> SINGER, J.: Jig for aligning specimens on pole figure goniometers. *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 963—964 (1955).
- <sup>92</sup> SMOLUCHOWSKI, R., and R. W. TURNER: Continuous pole figure study of magnetic recrystallization. *Physica* **16**, 397—401 (1950).
- <sup>93</sup> SPROSS, W.: Gefügeanalyse und tektonische Geschichte der Grube „Bayerland“ im Oberpfälzer Wald. *Neues Jb. Mineral., Abh.* **86**, 393—436 (1954).
- <sup>94</sup> STRAUMANIS, M.: Über den Abbau von Metallkristallen durch Ätzmittel. *Z. Kristallogr.* **75**, 430—448 (1930).
- <sup>95</sup> TSCHOEPKE, R.: Die Bestimmung der Doppelbrechung durchsichtiger Minerale im Auflicht. *Neues Jb. Mineral., Abh.* **90**, 7—38 (1957).
- <sup>96</sup> TURNER, A. F., J. R. BENFORD and W. J. McLEAN: A polarized light compensator for opaque minerals. *Econ. Geol.* **40**, 18—33 (1945).
- <sup>97</sup> WAINWRIGHT, C.: The use of the Geiger-Müller counter X-ray spectrometer in an X-ray laboratory, with special reference to automatic recording. *Brit. J. appl. Phys.* **2**, 157—163 (1951).
- <sup>98</sup> WASSERMANN, G.: *Texturen metallischer Werkstoffe.* Berlin: Springer 1939.

Dr. KURT V. GEHLEN,  
Mineralogisches Institut der Universität, Erlangen, Schloßgarten 5



# Der Porenraum der Sedimente

Von Dr. phil. WOLF v. ENGELHARDT,

o. Professor der Mineralogie an der Universität Tübingen

(Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Professor Dr. WOLF v. ENGELHARDT, Tübingen, und Professor Dr. JOSEF ZEMANN, Göttingen.  
Band II)

Mit 83 Abbildungen. VIII, 207 Seiten Gr.-8°. 1960. DM 48,—

## INHALTSÜBERSICHT

Die Porosität: Begriff und Messung der Porosität. Die Porosität der sandigen Sedimente, der tonigen Sedimente, der carbonatischen Sedimente · Die Fließvorgänge im Porenraum: Allgemeines. Die Darcy-Gleichung für den homogenen Fluß in linearen Systemen. Die Grenzen der Gültigkeit der Darcy-Gleichung. Der homogene Fluß im Raum. Heterogene Fließvorgänge und Gleichgewichte. Die Permeabilität der Gesteine · Die Diffusion im Porenraum: Allgemeines. Die Diffusion in grobporigen Gesteinen. Diffusion und Adsorption · Der Inhalt des Porenraums: Salzlösungen. Erdöl und Erdgas · Literaturverzeichnis · Namen- und Sachregister.

## ZUR INFORMATION

Das Buch behandelt zum ersten Mal zusammenfassend den Porenraum der Sedimente, der im Unterschied zu den magmatischen und metamorphen Gesteinen einen beträchtlichen Anteil des Gesteinsvolumens bildet. Die Darstellung fußt vor allem auf den in der letzten Zeit in den Laboratorien der Erdölindustrie gewonnenen Erfahrungen über die Geometrie des Porenraums der verschiedenen Gesteinstypen, über die Gleichgewichte und Vorgänge in ihm und die chemische Natur der Porenfüllung. Der Verfasser bemüht sich, unter besonderer Benutzung der amerikanischen Literatur diese Erkenntnisse einem weiteren Kreise bekannt zu machen und zu einem allgemeinen geologisch-petrographischen Bild vom Porenraum zu vereinen, das über die Erdölgeologie hinaus für Fragen der allgemeinen Geologie, der Sedimentpetrographie, der Geochemie und Mineralogie der Sedimente und für ihre beginnende Metamorphose von Bedeutung sein wird.

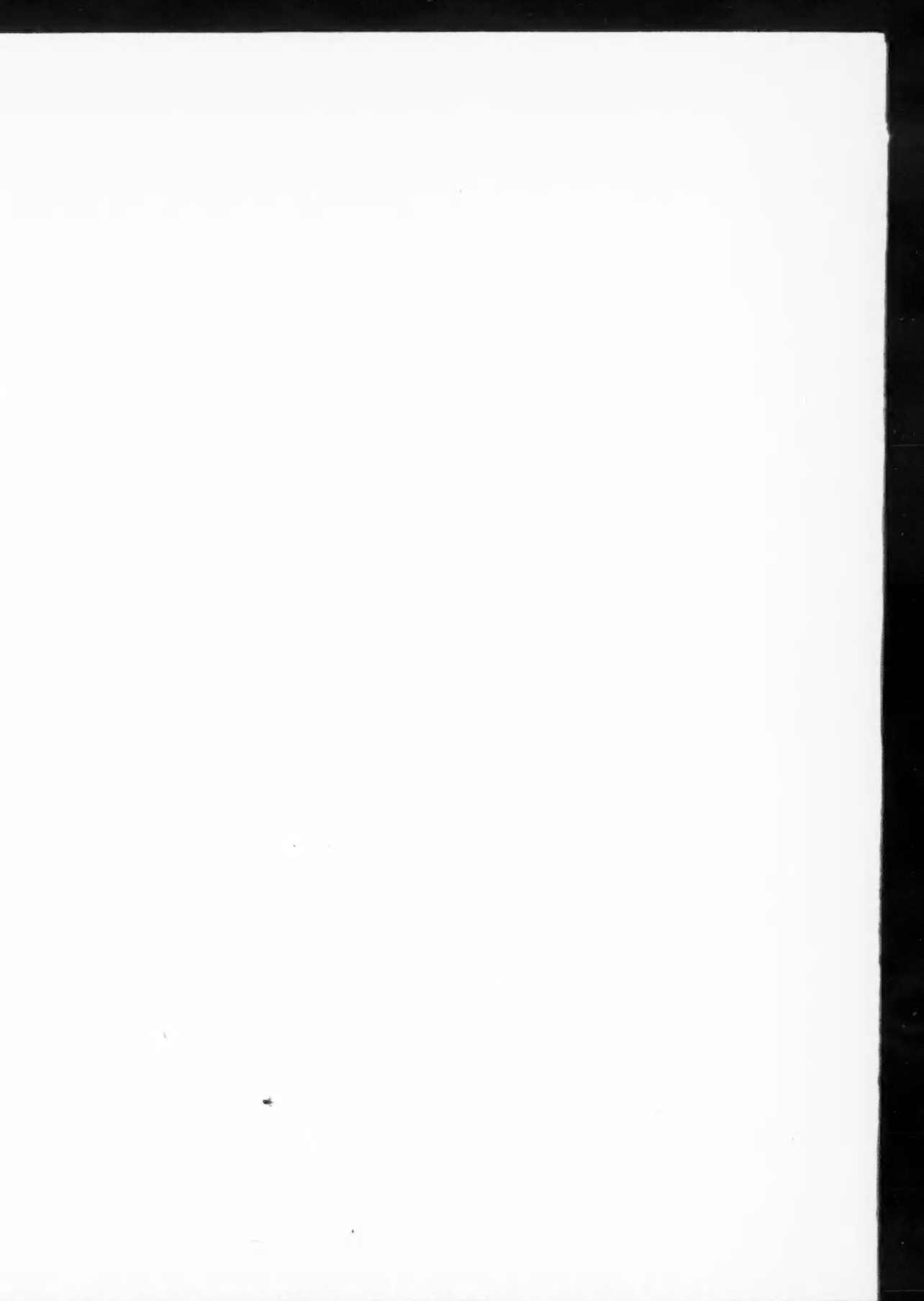
**SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG**

HEIM, D., Über die Petrographie und Genese der Tonsteine aus dem Rotliegenden des Saar-Nahe-Gebietes. Mit 8 Textabbildungen . . . . .	281
MEHNERT, K. R., Zur Geochemie der Alkalien im tiefen Grundgebirge. Mit 10 Textabbildungen . . . . .	318
GEHLEN, K. v., Die röntgenographische und optische Gefügeanalyse von Erzen, insbesondere mit dem Zählrohr-Texturgoniometer. Mit 34 Textabbildungen . . . . .	340

### Hinweise für Autoren

Es wird gebeten, bei der Abfassung der Manuskripte folgendes zu beachten:

1. Ausführung der Arbeiten, die in Deutsch, Englisch oder Französisch abgefaßt sein können, in Maschinenschrift auf einseitig beschriebenen Blättern.
2. Voranstellungen einer kurzen Zusammenfassung des Inhalts *vor* dem Text, bzw. Inhaltsübersicht mit Seitenangabe.
3. Angabe von Ursprungsort und Abschlußdatum.
4. Es ist notwendig, den vollen ausgeschriebenen Vornamen des Verfassers anzugeben.
5. Fußnoten sind laufend durch die ganze Arbeit durchzunummerieren.
6. Literaturangaben, die nur im Text berücksichtigte Arbeiten enthalten dürfen, erfolgen mit vollständigem Titel der Arbeit, Zeitschriftentitel, Band-, Seiten- und Jahreszahl. Bücher müssen mit vollem Titel, Auflage, Ort, Verlag und Jahr zitiert werden. Die Literaturangaben sind am Schluß der Arbeit nach den Autorennamen *alphabetisch* anzuordnen.
7. Zeichen für Maßeinheiten, Konstanten, Formelzeichen, Abkürzungen usw. sind in Übereinstimmung mit dem Gmelinschen Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., zu bringen.
8. Die Beschriftung der Abbildungsvorlagen wird lediglich mit Bleistift erbeten; erläutern-der Text dazu ist gesondert beizufügen. Angabe einer kurzen, klaren *Unterschrift* für jede Abbildung erbeten.
9. Besondere Hervorhebungen im laufenden Text erfolgen durch *Kursivsatz* und sind im Manuskript durch *Unterstreichen* der betreffenden Wörter zu bezeichnen.
10. Für Kleindruck vorgesehene Stellen sind am Rande des Manuskriptes durch einen vertikalen Strich unter Beifügung des kleinen Buchstabens p zu kennzeichnen.
11. Autoren-Namen werden in Kapitälchen (MEIER) gesetzt und sind im Manuskript mit Großbuchstaben zu schreiben.







*Postverlagsort Berlin*

# BEITRÄGE ZUR MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE

UNTER MITWIRKUNG VON

TOM. F. W. BARTH  
OSLO

W. v. ENGELHARDT  
TÜBINGEN

P. ESKOLA  
HELSINKI

HERAUSGEGEBEN VON

C. W. CORRENS  
GÜTTINGEN

7. BAND, 6. (SCHLUSS-)HEFT

MIT 24 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 25. NOVEMBER 1960)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN • GÜTTINGEN • HEIDELBERG  
1960

*Preis DM 29,80*

## Beiträge zur Mineralogie und Petrographie

Begründet und herausgegeben 1947 von O. H. ERDMANNSDÖRFFER unter Mitwirkung von C. W. CORRENS und H. STEINMETZ als „Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“. Ab Band 1 Heft 2/3 herausgegeben von O. H. ERDMANNSDÖRFFER unter Mitwirkung von C. W. CORRENS, F. K. DRESCHER-KADEN u. H. STEINMETZ.

Redaktion ab Band 4 Heft 5 (1955): C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN, D. HOENES u. H. STEINMETZ; für Band 5 Heft 1: C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN u. H. STEINMETZ; für Band 5 Hefte 2—4: C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN, W. v. ENGELHARDT u. H. STEINMETZ.

Ab Band 6 „Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“, Berlin, Springer

Die „Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“ erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zu Bänden vereinigt werden, und sind durch die Buchhandlungen zu beziehen.

Von jeder Arbeit werden 50 Sonderdrucke unentgeltlich geliefert, weitere gegen entsprechende Berechnung.

Der Autor erhält einen Unkostenersatz von DM 20.— für den 16seitigen Druckbogen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Bei Arbeiten aus Instituten ist eine Erklärung des Direktors oder eines Abteilungsleiters beizufügen, daß er mit der Publikation der Arbeit aus dem Institut bzw. der Abteilung einverstanden ist und den Verfasser auf die Aufnahmebedingungen aufmerksam gemacht hat.

Manuskripte und alle redaktionellen Anfragen werden erbeten an:

*Professor Dr. Tom. F. W. Barth, Mineralogisch-Geologisches Museum, Oslo 45 (Norwegen),*  
oder an

*Professor Dr. C. W. Correns, Sedimentpetrographisches Institut der Universität, (20b) Göttingen,*  
*Lotzestraße 13, oder an*

*Professor Dr. W. v. Engelhardt, Mineralogisches Institut der Universität, Tübingen, Wilhelm-*  
*straße 56, oder an*

*Professor Dr. P. Eskola, Mineralogisches Institut der Universität, Helsinki (Finnland)*

### Springer-Verlag

Heidelberg

Neuenheimer Landstr. 28—30  
Fernsprecher 27901

Berlin-Wilmersdorf

Heidelberger Platz 3  
Fernsprecher 830301

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

From the Pennsylvania State University, University Park, College of Mineral Industries,  
Pennsylvania (USA)

**Zeolite Studies III:  
On Natural Phillipsite, Gismondite, Harmotome, Chabazite, and Gmelinite\***

By

**HILDEGARD HOSS and RUSTUM ROY**

With 8 Figures in the Text

(Received May 30, 1960)

**Abstract**

*Part I: Chemical and structural effects of cation-exchange*

Attempts were made to prepare, by appropriate exchange methods, homoionic samples of phillipsite, gismondite, harmotome, chabazite and gmelinite containing Ba, Ca, K, Na or Li-ions. Powdered natural samples were used as starting material. All samples were analysed chemically before and after the cation exchange. The results of the analyses demonstrated clearly that the „exchange capacity“ depends on the method used, the structure of the zeolite and the nature of the cation involved in the exchange. The analyses also disclosed the important fact that the ratio in Mole % of the sum of exchangeable cations:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of the natural and of the exchanged samples is generally  $< 1$ , and can be as low as 0.74. Examples are presented where cation exchange results in a substantial change in the framework structure.

*Part II: Dehydration behavior and structural changes at elevated temperatures*

Samples of the natural zeolites mentioned above, and of some of their cation exchange products were dehydrated in air of controlled humidity up to  $600^\circ\text{C}$ . The slopes of the weight loss curves of chabazite and gmelinite are continuous, whereas those of phillipsite, gismondite, and harmotome show a discontinuity between  $90$ — $190^\circ\text{C}$ , indicating the existence of two discrete hydrated phases for each of these zeolites. High temperature x-ray studies of powdered samples confirmed this result. The high temperature hydrates of phillipsite, gismondite, and harmotome persist reversibly up to approximately  $230^\circ\text{C}$ . At higher temperatures, new probably anhydrous phases form. Gmelinite, at  $240^\circ\text{C}$ , transforms irreversibly to anhydrous gmelinite which is stable up to  $> 700^\circ\text{C}$ . The transition was studied by single crystal techniques. The chabazite structure remains intact up to  $> 700^\circ\text{C}$ .

The absolute water content and the dehydration behavior of the zeolites investigated are primarily dependent on the nature of the exchange cation. The structural changes at elevated temperatures are determined by the silica alumina framework.

\* Contribution No. 59—92, College of Mineral Industries, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania.

*Part III: Hydrothermal stability\* and interconversions*

The stability of phillipsite, gismondite, harmotome, chabazite, gmelinite, their exchange products, and of the synthetic Linde zeolites Faujasite and Type A was studied in the temperature range between 150° and 350° C at a constant pressure of 1000 atm of H<sub>2</sub>O. Between 180° and 260° C all examined Sodium and Calcium zeolites were metastable with respect to analcite (wairakite\*\*). Phillipsite and sodium-rich zeolites generally converted to analcite (wairakite) directly. Ca<sup>ex</sup>-chabazite and Ca<sup>ex</sup>-gmelinite formed phillipsite, whereas Ca-gismondite and Ca-Type A formed natrolite as intermediate phases. Li-gmelinite converted to bikitaite\*\*\*. (This represents the first successful preparation of natrolite and bikitaite. Attempts starting from gels or glasses have been unsuccessful so far.) Ba-gmelinite converted to harmotome at 250° C. This transformation was studied microscopically and by single crystal x-ray techniques.

The transformations that take place on hydrothermal treatment as well as on low temperature cation exchange of zeolites (see Part I) indicate that, unlike the conditions prevailing in clays, the type of cation and the ratio of cations in the exchange positions have an important influence on the structure of the silica-alumina-oxygen framework. This explains two phenomena: The lack of solid solution between two potential end members of a solid solution series (for instance phillipsite-gismondite), and the large number of different zeolites in nature, where a great variety in the ratios of available alkali and alkaline earths ions must be expected.

Any classification of zeolites becomes still more difficult in view of the fact that conversions among different groups (chabazite → phillipsite) and different structures (three-dimensional framework → fibre) take place relatively easily.

### Introduction

Since HEY and BANNISTER<sup>16-24</sup> published their comprehensive work on the fibrous zeolites which deals with their chemical, optical, dehydration, and exchange properties as well as with some x-ray properties, little has been done to obtain similar data about other groups of zeolites. Zeolite research has become particularly active during the past 10 years due to the industrial application of zeolites as molecular sieves and other used. Recent literature on zeolites (BARRER and coworkers<sup>1-8</sup>, BRECK and coworkers<sup>10</sup>) deals mainly with either synthesis and properties of synthetic zeolites, or with structure determinations of natural zeolites (STRUNZ and coworker<sup>35-37</sup>, FISCHER and coworkers<sup>13, 14</sup>, NOWACKI and coworkers<sup>28</sup>, DENT and SMITH<sup>12</sup>). BARRER<sup>6, 7</sup> studied also the exchange and dehydration behavior of natural chabazite.

Chabazite, gmelinite, and levynite are thought to belong to a structurally closely related group, the chabazite group (STRUNZ<sup>37</sup>, FISCHER and O'DANIEL<sup>13</sup>). The structures of chabazite and gmelinite are relatively well known (DENT and SMITH<sup>12</sup>). Phillipsite, gismondite and harmotome are usually classified as another structurally related group, the phillipsite group. This relationship is less well

\* The term "stability" is not used in its rigorous thermodynamic meaning. Throughout this paper "stability" implies persistence under stated hydrothermal conditions.

\*\* Wairakite, CaAl<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>HO<sub>2</sub>, the Ca-analogon to analcite (STEINER<sup>33</sup>).

\*\*\* Bikitaite, LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O (HURLBUT<sup>25</sup>).

understood because none of the structures has been determined in detail. WYART<sup>39</sup>, from powder photographs, concludes that phillipsite and harmotome have "quasi identical aluminosilica framework structures". WINCHELL<sup>38</sup> states that gismondite and phillipsite form a chemically closely related group. Their structural relationship must be very close as can be seen from the similarity between the powder patterns (table 6) and the parameters of the two unit cells (page 397).

The chabazite group represents zeolites with a three dimensional open framework structure. It was believed that the phillipsite group also had a three dimensional framework structure. However, recent investigations (BARRER<sup>3</sup>, STEINFINK<sup>34</sup>) indicate that this group is structurally intermediate between the three dimensional framework and the fibrous zeolites.

In spite of this recent work on the chabazite and phillipsite group very little is known about the crystal chemistry and the relative stability of members of these groups. The present series of studies aims at answering the following questions: What are the limits of solid solution in a particular phase with respect to alkaline and alkaline earths elements? To what extent is the structure of a zeolite altered at low temperatures (80° C) by the exchange cation content? Is the structure of any particular zeolite rigid and strong enough to withstand the repeated introduction and withdrawal of the exchange cations? Which of the selected zeolites dehydrate continuously, and which ones discontinuously? Does the exchange cation affect the dehydration behavior of a particular zeolite? Are the natural zeolites and their exchange products metastable under hydrothermal conditions with respect to other phases, and under what p/t conditions will they convert to the latter?

### Nomenclature

From the results obtained to date it is clear that without a systematic nomenclature only complete confusion can result. In this paper an abbreviated chemical formula will be used with a superscript (ex) marking cation exchanged samples as opposed to untreated natural samples. Table 1 shows the derivation of this formula.

#### Description of samples

The zeolites examined, their localities, collection numbers and chemical formulae are listed in table 2.

All the zeolites occur in vugs of volcanic rocks. They were hand picked and powdered to  $< 49 \mu$ . The sample from Nidda contained both phillipsite and chabazite. Successful separation of the two minerals was feasible owing to the higher lustre of the chabazite crystals. A powder x-ray diagram of the final sample did not reveal any chabazite lines.

Table 1. *Nomenclature used in this publication (Chabazite is taken as example)*

Chemical formula of natural chabazite . . . . .	$(\text{Ba}_{0.01}\text{Ca}_{0.70}\text{K}_{0.04}\text{Na}_{0.44})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.4\text{SiO}_2 \cdot 5.8\text{H}_2\text{O}$
Abbreviated formula of natural chabazite quantitatively . .	$\text{Ca}_{0.70}\text{Na}_{0.44} \cdot (1:4.4) \text{ Chabazite}$
Abbreviated formula of natural chabazite qualitatively . .	CaNa-Chabazite
Abbreviated formula of Na-exchanged Chabazite quantitatively . . . . .	$\text{Ca}_{0.03}\text{Na}_{0.44}\text{Na}_{1.43}^{\text{ex}} \cdot (1:4.2) \text{ Chabazite}$
qualitatively . . . . .	Na <sup>ex</sup> -chabazite

Table 2. Names, localities, collection numbers, and chemical formulae of zeolites studied in this investigation

Name	Locality	Collection Number	Chemical Formula
Phillipsite	Nidda, Prov. Hessen, Germany	Genth Collection, 441.5	$(\text{Ba}_{.03}\text{Ca}_{.44}\text{K}_{.41}\text{Na}_{.17})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5 \text{ SiO}_2 \cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$
Gismondite	Fritz's Island, Berks Co. Pa.	Genth Collection, 444.3	$(\text{Ba}_{.01}\text{Ca}_{.85}\text{K}_{.08}\text{Na}_{.30})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.8 \text{ SiO}_2 \cdot 4.3 \text{ H}_2\text{O}$
Harmotome	Strontian, Scotland	bought from Ward's Natural Science Establ. Rochester, N. Y.	$(\text{Ba}_{.76}\text{Ca}_{.07}\text{K}_{.04}\text{Na}_{.30})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.2 \text{ SiO}_2 \cdot 4.7 \text{ H}_2\text{O}$
Chabazite	Faroer Islands	Reference Collection, Penn State, 2274	$(\text{Ba}_{.01}\text{Ca}_{.70}\text{K}_{.04}\text{Na}_{.44})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.4 \text{ SiO}_2 \cdot 5.8 \text{ H}_2\text{O}$
Gmelinite	Warren Bluff, Nova Scotia	bought from Ward's Natural Science Establ. Rochester, N. Y.	$(\text{Ba}_{.02}\text{Ca}_{.07}\text{K}_{.04}\text{Na}_{1.70})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.2 \text{ SiO}_2 \cdot 6.0 \text{ H}_2\text{O}$

The gismondite was intimately intergrown with calcite and chabazite. A perfect separation was not possible, and a better sample was not available. 6 weight % calcite and 8 weight % chabazite were found by microscopic point counting.

No mineral impurities could be detected in the harmotome, chabazite and gmelinite samples. The gmelinite contained an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  impurity, probably in the form of a coating, that did not exceed 0.5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . No correction was applied in this case.

The five zeolites were subjected to the treatments described in part I, II and III.

### Part I: Chemical and structural effects of cation exchange

#### Experimental

There are no procedures for cation exchange of zeolites which may be described as "standard". The experience with clay minerals clearly shows that the so-called "cation exchange capacity" is markedly influenced by the method used. In fact the transference of certain methods from the clay minerals to the zeolites may cause special problems *e. g.* the slightly acid conditions used in the BOWER and TRUOG<sup>9</sup> manganese method to prevent the precipitation of  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  may tend to destroy zeolites.

Several different methods (HEY and BANNISTER<sup>20</sup>, BARRER<sup>1</sup>) have been used to accomplish cation exchange in zeolites:

1. Low temperature (25–100° C) equilibration with solutions (static or percolation).
2. Exchange from vapor phase (sealing zeolites with ammonium salts and heating to 200–350° C).
3. Exchange with fused salts (nitrates, nitrites, chlorates, thiocyanides of alkali, alkaline earths and heavy metals at 200–280° C).
4. Exchange under "hydrothermal" conditions at elevated pressures and 150 to 300° C.

For this study we confined ourselves to the first method because it is the least destructive of the four procedures. The present study was not concerned with rate processes but with the compositions and structures of the phases obtained as end products of the exchange reactions.

Each of the five minerals was saturated with each of the following cations  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{Li}^+$ . The products of exchange and in certain



cases the intermediate stages where exchange was clearly incomplete were examined by powder x-ray diffractometer methods. Each of the 25 products of exchange and additional samples which had been treated with solutions varying in temperature and concentration were chemically analyzed for exchange cation content as well as for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . In such small samples no attempt was made to analyze directly for silica. " $\text{SiO}_2$ " in the tables is always obtained by difference.

**Details of Exchange and Analysis Procedures.** *Method of cation exchange:* Solutions of Ba-Ca-K-Na-Li nitrates saturated at  $25^\circ$  were used. The pH was kept between 7.5 and 8.5 by a very small addition of ammonia (except for  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution which needed 3–4 drops, less than 1 drop of 5N  $\text{NH}_3$  per 500 ml). 50 ml. of exchange solution were added to 100–150 mg powdered samples. Sample and solution were kept on a water bath at  $80^\circ\text{C}$  for 24 hours. This time limit was chosen because Na- and K-chabazites that had been exchanged for 24, 48 and 120 hours showed that in the case of chabazite, the end point of the exchange isotherm is reached within 24 hours. The solution was renewed six times during the exchange process. A small grain of NaCl was added to the last solution. The sample was washed with alcohol until the AgCl reaction could no longer be observed in the wash solution, dried at  $100^\circ\text{C}$  and stored in a hydrator over saturated NaCl solution.

*Method of Chemical Analyses:* The sample was kept in a hydrator over saturated NaCl solution for at least 24 hours in order to have comparable and reproducible starting material. It was then dehydrated at  $640^\circ\text{C}$  for 12 hours. Further heating up to  $700^\circ\text{C}$  for another 12 hours did not increase the weight loss (corresponding to the  $\text{H}_2\text{O}$  content). The dehydrated sample was decomposed with a mixture of  $\text{H}_2\text{F}_2$  and conc.  $\text{HNO}_3$ . After evaporation the residue was transferred to a beaker and treated with conc. HCl for several hours until  $\text{CaF}_2$  and  $\text{BaF}_2$  were dissolved.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was precipitated twice with  $\text{NH}_3$  and determined gravimetrically. Barium was determined as chromate, calcium of the natural samples as oxalate and also with a Beckmann flame photometer. The values obtained by both methods agreed within 0.3%. The calcium of the cation exchanged samples was determined by flame photometry only, after precipitation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and removal of ammonia salts. The alkalis were determined by flame photometry. Correction curves were used for  $\text{Na}_2\text{O}$  in samples that contained more than 2%  $\text{Li}_2\text{O}$  and for CaO in samples with more than 2% BaO. The precision of the method is as follows:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \pm 0.5\%$ ; BaO, CaO,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O} \pm 0.5\%$  for samples containing more than 5%, and  $\pm 0.2\%$  for samples containing less than 1% of the particular element.

### Results and Discussion

**Relative merits of exchange conditions.** In table 3 are listed in weight % the exchange cations of chabazite, harmotome and gismondite after treatment with Na-Ba- and Li-nitrate solutions of different concentrations and at different temperatures. It is clear from the table that conditions necessary to obtain a maximum exchange are different for each zeolite and each type of exchange cation. Thus in chabazite with its relatively large channels the most dilute  $\text{NaNO}_3$  solution tried would effect very nearly complete exchange at room temperature, whereas the Ba-exchange of the same zeolite increases with increasing concentration and temperature of the exchange solution. Harmotome treated with 3.6 M  $\text{LiNO}_3$  solution at  $80^\circ\text{C}$  exchanges hardly any cations. Increasing the molarity to 7.2 M appears to effect a nearly complete chemical exchange. However, the powder x-ray pattern of this phase shows that it is now in fact  $\text{Li}^{\text{ex}}$  phillipsite rather than  $\text{Li}^{\text{ex}}$  harmotome. The same applies to the preparation of Li-gismondite which from powder data can no longer be regarded as a gismondite phase.

The data in table 3 indicate clearly that high temperature and high concentration of the exchange solution form the optimum conditions for the chemical exchange reaction from solution to total solids. This was also found by BARRER and MEYER<sup>8</sup> in their work on Type A-zeolite. From a crystal chemical viewpoint

the reaction taking place is often not an exchange reaction at all because, in many instances, the original structure has been destroyed. The extent of destruction will be discussed later.

Table 3. Alkali and alkaline earths content in weight % of dehydrated sample of chabazite, harmotome, and gismondite after 24 hours treatment with Na-Ba-Li-nitrate solutions of different temperatures and concentrations

Sample	Exchange Solution	Molarity	Temperature in °C	BaO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O
Chabazite	NaNO <sub>3</sub>	1.0	25	n.d.	0.2	—	13.0	n.d.
Chabazite	NaNO <sub>3</sub>	1.0	25	n.d.	0.2	—	13.1	n.d.
Chabazite	NaNO <sub>3</sub>	10.0	80	n.d.	0.1	—	14.1	n.d.
Chabazite	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	.3	25	12.3	3.4	0.5	1.2	n.d.
Chabazite	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	.15	80	13.4	1.8	—	0.9	n.d.
Chabazite	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	.3	80	18.8	2.4	—	0.8	n.d.
Harmotome	LiNO <sub>3</sub>	3.6	80	11.6	—	0.1	1.0	0.7
Harmotome	LiNO <sub>3</sub>	7.2	80	2.1	—	0.1	0.9	6.2
Gismondite	LiNO <sub>3</sub>	3.6	80	n.d.	10.7	0.3	1.5	1.1
Gismondite	LiNO <sub>3</sub>	7.2	80	n.d.	0.8	0.3	1.5	7.2
Gismondite	NaNO <sub>3</sub>	10.0	25	n.d.	3.5	0.5	9.0	n.d.
Gismondite	NaNO <sub>3</sub>	10.0	80	n.d.	1.1	0.2	13.1	n.d.
Natural Chabazite				0.3	9.1	0.6	3.2	n.d.
Natural Harmotome				23.9	0.8	1.0	1.3	n.d.
Natural Gismondite				0.3	14.5	1.3	2.0	n.d.

Table 4. Alkali and alkaline earths content of natural and cation-exchanged phillipsite, gismondite, harmotome, chabazite and gmelinite. For the derivation of the numbers under A and B see Table 5

	Phillipsite		Gismondite*		Harmotome		Chabazite		Gmelinite	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Natural	95	(71 CaO)	100	(80 CaO)	98	(77 BaO)	96	(73 CaO)	96	(99 Na <sub>2</sub> O)
Ba <sup>ex</sup>	74	(25)	101	(48)	92	(86)	84	(68)	90	(90)
Ca <sup>ex</sup>	83	(90)		n.d.	91	(12)	85	(90)	93	(93)
K <sup>ex</sup>	78	(65)	106	(53)	91	(79)	100	(92)	93	(93)
Na <sup>ex</sup>	94	(92)	99	(91)	97	(77)	(96)	(98)	99	(99)
Li <sup>ex</sup>	94	(78)	97	(88)	99	(86)	93	(94)	95	(96)

\* The cation content of gismondite should be accepted with reservations. It seems probable that the natural sample contained more calcite than was found by point counting. Moreover, a correction for the calcite impurity is very arbitrary after the cation exchange process since the solubility of calcite varies in different exchange solutions. No correction was applied in the case of Na- and Li-gismondite where, judging from the low CaO values of the analyses, most calcite had gone into solution.

Table 5. Chemical analysis of Na<sup>ex</sup> (1:4.2)-chabazite and treatment of the data as presented in Table 4

	Weight %	Mole Ratios "dry"	Mole % "dry"	S = Sum of exchangeable cations	A = S:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B = Sum of exchanges cation: S
SiO <sub>2</sub>	(48.8)	(.814) s	(68.1)			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.9	.195	16.3			
CaO	.2	.003	.3	15.6	15.6	15.3
Na <sub>2</sub> O	11.3	.182	15.3		16.3 = 1.04 = 96 %	15.6 = 1.02 = 98 %
	100.0	1.195	100.0			

**Chemical effects of cation-exchange:** The results of 30 analyses for the various exchangeable cations and the alumina content are presented in table 4. Because the main concern of this study was to effect a maximum exchange of cations it is not considered essential to list the entire analysis for all samples. The data obtained were treated as illustrated in table 5 to yield the two parameters: Sum of Exchangeable Cations:  $\text{Al}_2\text{O}_3 = A$  and Amount of Exchange Cation: Sum of Exchangeable Cations =  $B$ , which are tabulated in table 4.

The data in table 4 bring out the surprising fact that in many cases the cations do not appear to balance the charge generated by  $\text{Al}^{3+}$  replacement of  $\text{Si}^{4+}$ . The

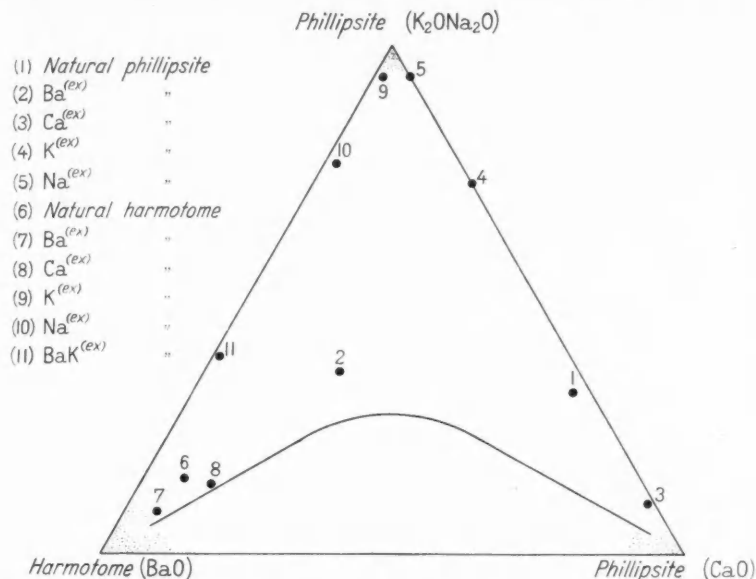


Fig. 1. Schematic representation of the possible solid solution relationship between phillipsite and harmotome. The points give the composition of chemically analyzed natural and cation-exchanged samples. The shaded areas indicate that homoionic or nearly homoionic phillipsite and harmotome are probably non-existent

total experimental errors are such that samples with figures below 95 may be regarded as significantly deficient in cations. Hydronium substitution in such samples could not be proved conclusively because the deficiency was too small to show up in the water loss data. Hydronium substitution is believed to take place easily when the pH of the exchange solutions drops slightly below 7 which may have happened in some cases during the exchange process although care was taken to avoid this. Cation deficiency in natural zeolites can be explained in the same way.

If one examines the  $B$  parameter one obtains a summary of the control exercised on the exchange process by the structure of the zeolite and the type of entering or departing cation. Na-gmelinite easily exchanges its  $\text{Na}^+$  ion for whatever other cation is introduced, even though such exchange may lead to a destruction of the lattice as in the case of  $\text{Ba}^{\text{ex}}$  gmelineite. The ease with which gmelineite exchanges cations may be correlated with the large channels in its 12 membered ring structure. Chabazite exchanges monovalent cations as completely as gmelineite, divalent cations less readily. This observation disagrees with BARRER'S and

KERR'S<sup>5</sup> findings according to which gmelinite exchanges cations like a "sluggish chabazite". The reason for the lower Ba-exchange of chabazite may be partial decomposition. The three minerals of the phillipsite group differ rather strongly

Table 6. *Observed and calculated powder pattern of natural phillipsite with indices. Observed powder patterns of natural gismondite and harmotome*

hkl	Phillipsite			Gismondite		Harmotome	
	dkX observed	dkX calculated	Intensity	dkX observed	Intensity	dkX observed	Intensity
110	8.04	8.19	vw	7.25	st	8.04	st
111				7.14	st	7.08	m
002	7.14	7.14	vst	6.81	vw	6.33	st
020				6.46	vw	5.00	w
021	6.37	6.38	w	5.91	vw	4.27	m
112	5.37	5.37	w	5.79	vw	4.06	st
022	5.04	5.04	m	5.34	vw	3.88	w
200	4.96	4.98	m	4.98	m	3.66	vw
130	4.27	4.29	vw	4.93	st	3.58	vw
113	4.11	4.11	st	4.67	vw	3.52	w
131				4.48	vw	3.45	w
202	4.08	4.08	m	4.27	vst	3.22	st
220				4.21	st	3.16	st
023	3.95	3.95	w	4.11	m	3.11	vst
221	—	3.93	—	4.08	m	3.07	m
132	—	3.68	—	3.93	vw	2.91	m
004	3.58	3.56	vw	3.77	w	2.84	w
040				3.62	vw	2.74	m
222	—	3.54	—	3.41	w	2.72	st
041	3.45	3.46	m	3.33	m	2.69	vst
203	3.42	3.44	w	3.27	m	2.66	vst
114	3.28	3.27	m	3.19	vst	2.62	w
310	3.23	3.24	st	3.13	st		
042	3.19	3.19	vst	3.06	vw		
024				3.00	w		
133				2.94	w		
311	3.13	3.16	st	2.91	vw		
223	3.09	3.09	vw	2.88	w		
312	2.92	2.94	st	2.74	m		
204	2.89	2.90	vw	2.70	st		
240				2.67	m		
				2.64	m		
				2.61	w		

of a zeolite is very much more variable than that of any other major group of natural minerals. The pattern depends markedly both on the cations in the exchange positions and the water content of the sample. Since the latter can change very much depending on previous treatment and on the humidity in the laboratory each statement on these patterns must be carefully qualified. Orientation effects in the case of fibrous and sheet structure zeolites add to the complications.

in their cation exchange behavior although they are structurally very similar. Remarkably enough,  $\text{Ca}^{++}$  appears to be most difficult to introduce into harmotome while the solid solubility of  $\text{Ba}^{++}$  in the phillipsite structure appears to be very limited. A situation similar to that in the garnet minerals may be envisioned where, although the structures are identical, there is limited solid solubility between two end members while each is completely soluble in a third phase. A sketch of the possible relationship is given in figure 1. The pure  $\text{BaO-CaO-}$  and  $\text{K}_2\text{O-corners}$  may not exist as suggested by the shaded areas (See also page 405).

**Structural effects of cation-exchange.** The structural changes brought about by the cation replacement were studied by means of powder x-ray diagrams and, in one case, by Weissenberg photographs.

Before turning to a discussion of the results, the following important generalization and limitation must be clearly understood:

The powder x-ray pattern

The powder patterns of natural phillipsite, gismondite, and harmotome are listed in table 6. It was attempted to index these patterns on the basis of the following unit cells:

Phillipsite:	a = 9.96; b = 14.25; c = 14.25;	Cmcm (STEINFINK <sup>34</sup> ).
Gismondite:	a = 13.68; b = 14.28; c = 10.60;	Cmcm (KRAUS <sup>27</sup> ).
Gismondite:	a = 10.02; b = 10.62; c = 9.84; $\beta = 92.25^\circ$	P2 <sub>1</sub> /c (FISCHER and KUZEL <sup>14</sup> ).
Harmotome:	a = 9.80; b = 14.10; c = 8.66; $\beta = 55.10^\circ$	P2 <sub>1</sub> /m or P2 <sub>1</sub> (SEKANINA and WYART <sup>32</sup> )

The agreement between calculated and observed reflections is satisfactory for phillipsite (see table 6). For gismondite, assuming an orthorhombic unit cell (KRAUS<sup>27</sup>) calculated and observed reflections do not agree well. A better agreement is reached when a monoclinic unit cell (FISCHER and KUZEL<sup>14</sup>) is assumed. However, the result is not fully satisfactory, due probably to the great number of weak reflections. SEKANINA and WYART'S<sup>32</sup> choice of unit cell for harmotome yields such an abundance of permitted reflections that the indexing becomes meaningless already at very low angles. The same difficulty arises for the other zeolites at  $2\theta > 30^\circ$  C.

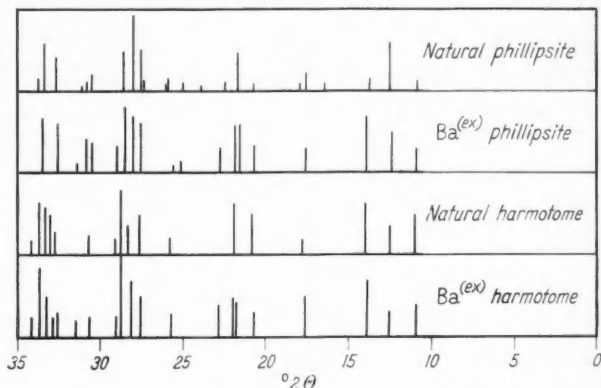


Fig. 2. Schematic representation of the powder x-ray patterns of natural phillipsite, Ba<sup>ex</sup>-phillipsite, natural harmotome, and Ba<sup>ex</sup>-harmotome showing the similarity between Ba<sup>ex</sup>-phillipsite and Ba<sup>ex</sup>-harmotome

Significant changes of the powder diagrams of cation-exchanged samples as compared to the untreated samples will now be discussed for each zeolite. Those powder patterns which are not presented in this paper are available at the Documentation Center, Washington, D.C. No. 6453\*.

**Phillipsite:** The powder pattern of Ba<sup>ex</sup> phillipsite is nearly identical with the natural harmotome pattern. Fig. 2 shows a schematic representation of the powder data of natural phillipsite and Ba<sup>ex</sup>-phillipsite, and for comparison of natural harmotome and Ba<sup>ex</sup>-harmotome. The Ba<sup>ex</sup>-phillipsite has strong 110 and 021 reflections at 10.9 and 13.9 kX which is diagnostic for harmotome. From table 4 it appears that Ba<sup>ex</sup>-phillipsite contains only 78% of its full complements of cations with only 25% BaO. It is assumed that the sample is composed of a mixture of a Ba-rich phillipsite, i. e. harmotome, and a cation deficient phillipsite. The similarity between the Ba<sup>ex</sup>-phillipsite and the Ba<sup>ex</sup>-harmotome pattern is still more striking probably because the Ba<sup>ex</sup>-harmotome is also a cation deficient phase. (See table 4.)

**Gismondite:** Ba-ions tend to destroy the structure. Ca-ions increase the overall intensity of the powder pattern. Introduction of K- and Li-ions produces phases which, from the powder patterns, cannot be identified as gismondite any longer. After mild hydrothermal treatment at 150° C and 1000 atm. for three

\* Can be obtained from the Library of Congress, Washington 25, D. C., \$ 2.50, photo-prints; \$ 1.75, microfilm.



days, powder pattern of  $K^{ex}$ -gismondite is identical with that of  $K^{ex}$ -phillipsite. The pattern of the  $Na^{ex}$ -gismondite shows very marked simplification as compared to that of untreated natural Ca-gismondite, and a strong resemblance to synthetic so-called cubic Na-phillipsite. This constitutes further reason why this phase should not be referred to as phillipsite. Certainly, the relationship is not closer than that between phillipsite and harmotome, or between phillipsite and gismondite.

**Harmotome:** Again the similarity of the phillipsite and harmotome structure is clearly seen in the very close resemblance of  $K^{ex}$ -phillipsite with  $K^{ex}$ -harmotome. The  $Ca^{ex}$  and  $Na^{ex}$ -harmotome patterns are hardly changed with respect to natural

harmotome, whereas the  $Li^{ex}$ -harmotome pattern resembles that of natural phillipsite.

**Chabazite:** Ba-exchange causes an overall decrease in intensity of the powder pattern indicating that the Ba-ions have a destructive effect on the structure. K-Na- and Li-ions produce significant changes in the positions and intensities of the reflections. Li-replacement has the strongest effect. However, the characteristic features of the chabazite pattern are preserved in all cases.

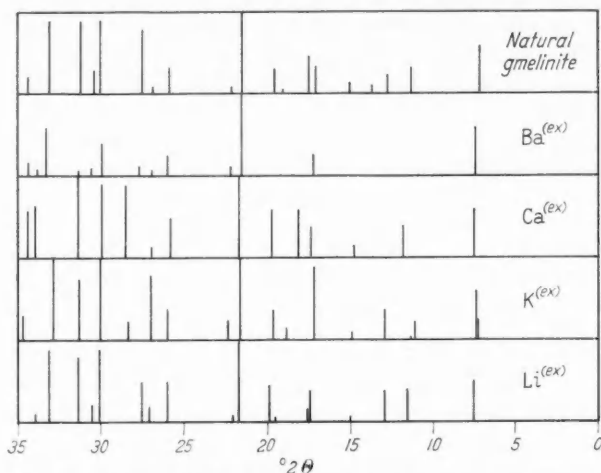


Fig. 3. Schematic representation of the powder x-ray diagrams of natural gmelinite and its Ba-Ca-K-Li-exchange products showing the influence of the exchange cation on the position and intensities of the x-ray reflections

**Gmelinite:** The effect of Ba-exchange is seen to be quite profound giving rise to a structure which, from its powder pattern, can hardly be called a gmelinite at all. One third of the original reflections are still present with approximately normal relative intensities. Weissenberg photographs of a single gmelinite crystal before and after Ba-exchange reveal that after partial exchange two phases are present, a slightly expanded  $Ba^{ex}$ -gmelinite and the original Na-gmelinite. Complete exchange produces one single  $Ba^{ex}$ -gmelinite phase. The axes of the unit cell appear to be unchanged whereas some intensities are radically altered. The original Na-gmelinite pattern can be completely restored by Na-replacement of the Ba-ions. K- and particularly Ca-ions effect considerable changes of the powder pattern. Na-exchange increases the overall intensities. Introduction of Li-ions causes a general diminution in cell size without other marked changes. Fig. 3 brings the powder patterns of natural gmelinite and its Ba-Ca-K- and Li-exchange products.

The data discussed above indicate that the structures of gismondite and gmelinite are strongly influenced by the type of exchange cation, whereas those of chabazite and harmotome change less readily with different exchange cations. Phillipsite takes an intermediate position.



Repeated exchange of cations tends to decrease the crystallinity of all five zeolites until they finally become x-ray amorphous.

## Part II: Dehydration behavior and structural changes at elevated temperatures

### Experimental

**A. Weight Loss Studies.** Because the samples were generally rather small and the maximum sensitivity of the thermogravimetric balance available was 50 mg full scale it was decided to use a static stepwise dehydration method.

**Method:** 50–100 mg samples were placed in a gold boat and kept in a tube furnace for 24 hours at each respective temperature. The temperature control was accurate to  $\pm 2^\circ \text{C}$ . The humidity of the furnace was controlled by running nitrogen gas through the furnace, at a constant rate of 1.6 liter/hour, which had passed through long bubble columns filled with saturated NaCl solution yielding a partial water pressure of 18 mm (Hg). For weighing, the sample was extracted, cooled in still air of the same water pressure and weighed immediately. It is obvious that the cooling stage which varied from 5–10 minutes could change the weight in either direction. From the check runs on reproducibility it appeared that no stepwise error was introduced by this process. Since the absolute values were not of primary interest the method proved satisfactory.

**B. High Temperature X-Ray Studies.** The powder data were obtained on G. E. and Philips high angle diffractometers equipped with similar furnaces as designed for precise thermal expansion measurements. The sample temperature was accurately known and homogeneous to  $\pm 2^\circ \text{C}$  over the sample surface. The humidity of the furnace atmosphere was not controlled.

Single crystals were heated on a Unicam oscillation camera by blowing preheated air on the crystal. The temperature control was accurate to  $\pm 10^\circ \text{C}$ .

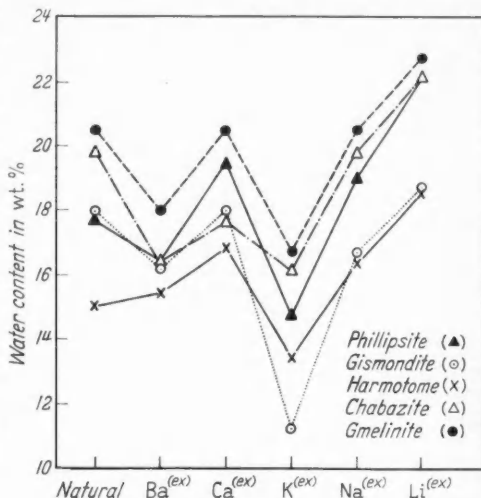


Fig. 4. Total water content in weight % of natural phillipsite, gismondite, harmotome, chabazite, gmelinite and their Ba-Ca-K-Na-Li-exchange products. The points are connected to bring out more clearly the dependence of the absolute water content on the type of cation in the exchange position.

The lines have no significance

### Results and Discussion

Fig. 4 summarizes the results of the determination of the total water content in weight % of the natural zeolites and their exchange products. The clear cut influence of the hydration state of each particular exchange cation is obvious. K<sup>ex</sup>-phases are all lowest in total water content possibly reflecting partial loss of water even under ambient conditions. The high water content of the Li<sup>ex</sup>-phases would be expected from hydration data of the Li-ion. Likewise the similarity in water content of Na<sup>ex</sup> and Ca<sup>ex</sup>-phases which reflects the equivalence of  $\text{Ca} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  and  $2(\text{Na} \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  (HAASE<sup>15</sup>). No indication was found that the water contents of Li-Na-K-forms and of Ca-Ba-forms are on two different curves as BARRER<sup>3, 6</sup> reported for chabazite and faujasite exchange forms.

The dehydration behavior and the structural changes at elevated temperatures will be discussed for each zeolite in turn. Those powder x-ray diagrams and dehydration curves which are not presented here are available at the Documentation Center, Washington, D.C. No. 6453\*.

*Phillipsite*: The natural phillipsite as well as its exchanged forms show a distinct step in their weight loss curves (Fig. 5) which for  $K^{ex}$ -phillipsite occurs between 95–110° C, for  $Ba^{ex}$ -phillipsite- between 130 to 145° C, the curves of the other samples having steps within this range of temperatures.

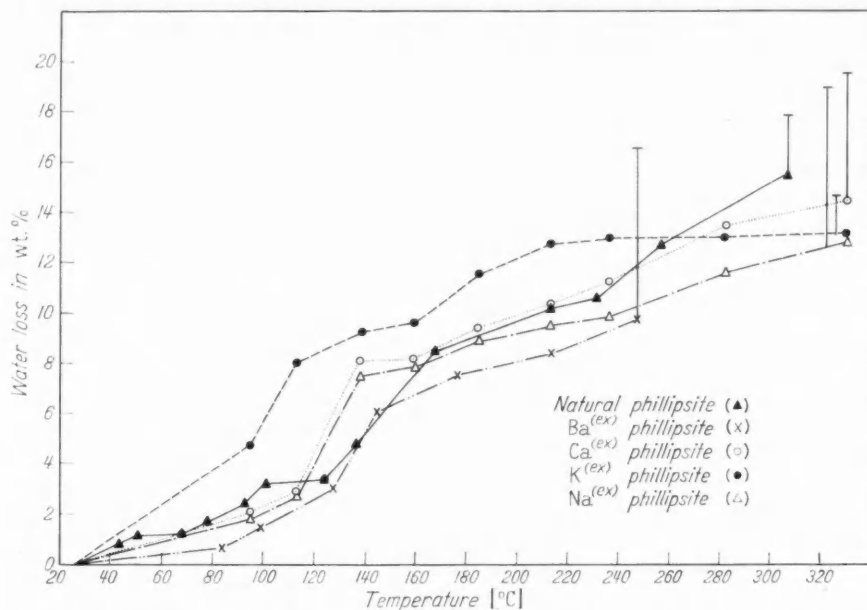


Fig. 5. Weight loss curves of natural phillipsite and its  $Ba$ - $Ca$ - $K$ - $Na$ -exchange products showing that the rate of dehydration and the temperature at which steps in the weight loss curves occur depend on the type of cation in the exchange position. The vertical lines at the end of each weight loss curve indicate how much water is left in the sample

At approximately the same temperature (i. e. between 90° and 145° C) a major change in the powder patterns of natural as well as exchanged phillipsite is found (Fig. 6). Between room temperature and 110° C, taking natural phillipsite as an example, the only noticeable structural change is a shrinkage of about  $\frac{1}{2}\%$  in all directions of the unit cell. At 130° C a new phase appears on the powder pattern. Between 130° and 160° both phases, the hydrated phillipsite and the new phase, which throughout this paper will be called metaphillipsite, are present. At 170° C the water loss in weight % amounts to 8.5% (Fig. 5). This represents 50% of the total water content (Fig. 4). Between 160° and 300° C only the metaphase is stable and appears to increase markedly in crystallinity on heating up to 250° C, at which temperature 60% of the water has been removed. On cooling the metaphillipsite in the x-ray furnace very rapidly (within 10 minutes) it converts to the "hydrated phillipsite" structure as long as it has not been heated > 250° C. Above 300–350° C (depending on the nature of the exchange cation), when 90%

\* Can be obtained from the Library of Congress, Washington 25, D. C., \$ 2.50, photo-prints; \$ 1.75, microfilm.

of the water has been removed, new feldspar type phases begin to form. They are not identical with the usual feldspars but the differences were not investigated.

The oscillation photographs and microscopic studies showed that the meta-phillipsite has apparently a fibre structure the fibres being roughly aligned with the optical c-axis which corresponds to the a-axis of the unit cell after STEINFINK<sup>34</sup>. The transition from phillipsite to metaphillipsite could not be studied by single crystal techniques because all crystals broke up into fibrous aggregates between 160° and 180° C.

BARRER<sup>4</sup> starting with synthetic "cubic Na-phillipsite" found a stepwise weight loss at about 70° C, and a marked structural change between 165° and 240° C. It is not clear whether the changes were observed at these temperatures or in samples quenched to room temperature.

**Gismondite:** Natural gismondite (Fig. 7) as well as Ba<sup>ex</sup>, Ca<sup>ex</sup> and K<sup>ex</sup>-gismondites show marked breaks in their weight loss curves between 115° and 140° C. The high-temperature powder patterns of natural gismondite as well as its exchange forms including the Na<sup>ex</sup>-gismondite show changes analogous to those described for phillipsite. No single crystal work could be done because the crystals were too poor.

**Harmotome:** The total water content of harmotome is the lowest of all zeolites studied (see Fig. 4). The weight loss curve of natural harmotome (Fig. 7) shows a small step between 170° and 190° C. High temperature x-ray studies (Fig. 8) indicate that up to 130° C the water loss is accompanied by only a slight cell contraction. At 150° C a new phase, similar to metaphillipsite, starts to appear in the product. This is clearly a discontinuous change from the harmotome although, due to the rate of its formation and also the lower water content of harmotome as compared to phillipsite and gismondite, the step in the weight loss pattern is not very pronounced. At 250° C, when under the conditions in the furnace approximately  $\frac{2}{3}$  of the water has been lost, the formation of the meta-harmotome is completed. The meta-phase persists to at least 500° C. Samples heated at 700° C for 12 hours have converted to well crystallized celsian.

**Chabazite:** Natural chabazite and all exchanged samples dehydrate continuously. The structure of all samples remains essentially unaltered up to 700° C in agreement with what has already been reported in detail by BARRER<sup>6, 7</sup>.

**Gmelinite:** While the Ba<sup>ex</sup> and Na<sup>ex</sup> gmelinite samples have a rather poorly defined step in their weight loss curves between 115° and 130° C, no such step can be located in the dehydration curves of natural gmelinite (Fig. 7) and the other

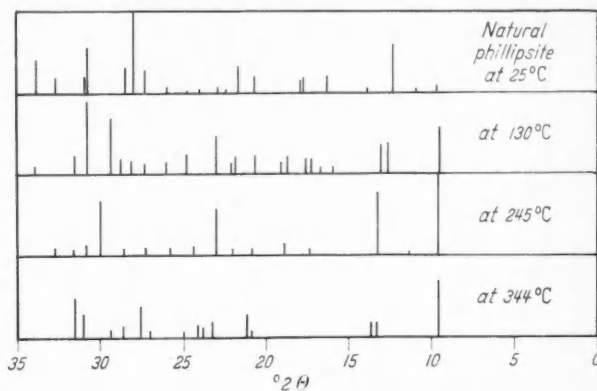


Fig. 6. Schematic representation of selected high temperature powder x-ray diagrams of natural phillipsite. At 130° C both the naturally occurring phase and meta-phillipsite are present. At 245° C only meta-phillipsite is stable. At 344° C meta-phillipsite breaks down and a feldspar-type phase is partially formed

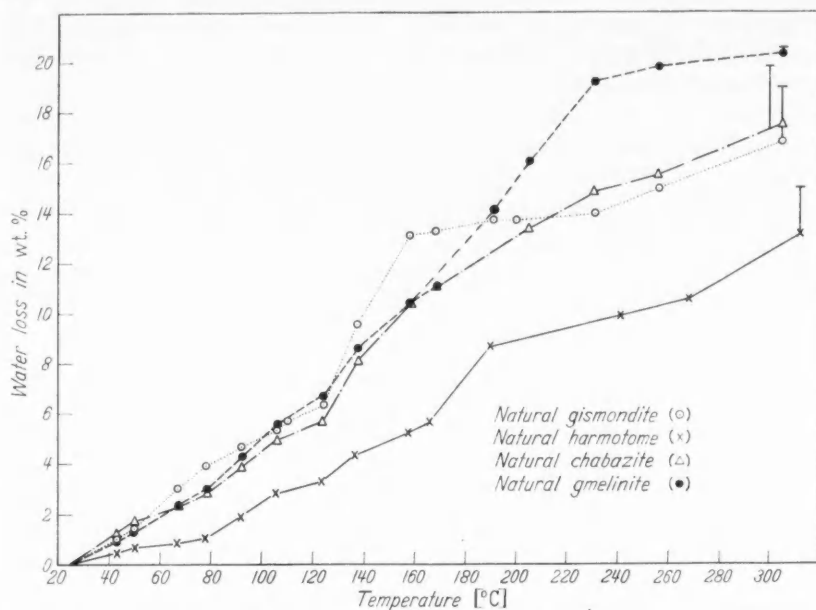


Fig. 7. Weight loss curves of natural gismondite, harmotome, chabazite and gmelinite, showing a step in the gismondite curve between 125° and 160° C, in the harmotome curve between 165° and 190° C. The slopes of the chabazite and gmelinite curves are continuous throughout. The vertical lines at the end of each weight loss curve indicate how much water is left in the sample

exchanged samples. X-ray data on natural gmelinite as well as its exchange products show considerably greater complexity. High temperature powder x-ray

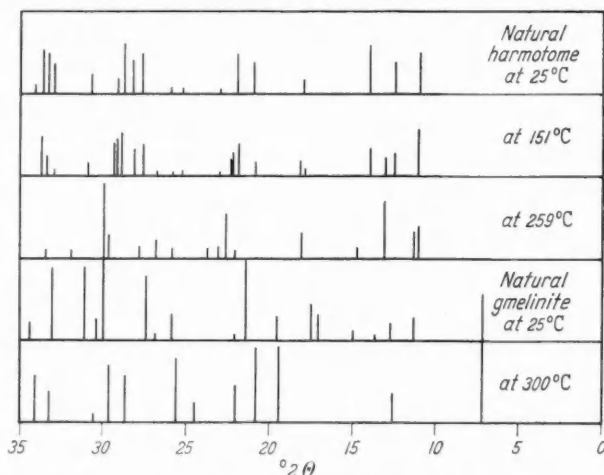


Fig. 8. Schematic representation of selected high temperature powder x-ray diagrams of natural harmotome showing the beginning of the meta-harmotome formation at 151° C and the meta-harmotome pattern at 259° C, and of natural gmelinite and anhydrous gmelinite

data (Fig. 8) indicate that the structure of gmelinite remains intact up to 240° C. At this temperature, 98% of the water has been lost (see Fig. 7) and an anhydrous gmelinite phase forms which is stable up to 700° C and cannot be re-converted to hydrous gmelinite. It appears from single crystal oscillation photographs around [001] that the structural change that takes place at 240° C is probably a transition to lower symmetry. The c-parameter remains unaltered.

The dehydration studies of the five zeolites mentioned above indicate that the ability to lose and regain water in a stepless manner without structural changes is not as characteristic a property of zeolites as has

been commonly believed. Among the examined zeolites only chabazite behaves according to this concept. Phillipsite, gismondite, and harmotome form meta-hydrates. The transition temperatures coincide with a step in the weight loss curves. Both phases, the natural mineral and its meta-form, occur together within a temperature interval of approximately 20° C, indicating that the transformation is sluggish. BARRER<sup>4</sup>, in connection with his dehydration studies of the synthetic Na-Phillipsite, gives a good picture of the structural changes that take place during the dehydration of "harmotome minerals". He points out the contrast in dehydration behavior between fibrous and three-dimensional network zeolites, which "show minimal lattice changes during dehydration". Usually the structure of the anhydrous phase is identical or very nearly so with that of the hydrate. This is true in the case of chabazite, faujasite and Linde Sieve A. Gmelinite, however, forms a new structure as soon as the dehydration process is completed at relatively low temperature.

The formation of meta-hydrates and structurally different anhydrous phases is independent of the nature of the cation in the exchange positions, and determined by the aluminosilica framework only. The metaforms of the cation-exchanged zeolites and the anhydrous forms of cation-exchanged gmelinites are identical, or very nearly so, except for such cases where the cation exchange itself has caused considerable structural changes (see Part I). The exchange cation determines the rate of dehydration only and the temperature at which the metahydrate forms.

The present study shows that the apparent smoothness of a dehydration weight loss curve cannot be taken as proof for the absence of structural changes in the original material. Natural gmelinite its K- and Ca-exchange forms, and Na<sup>ex</sup>-gismondite serve as examples. The dehydration is such a slow process at these low temperatures that it is easy to exceed equilibrium very substantially even in runs of two days duration.

### Part III: Hydrothermal stability and interconversions

#### Experimental

The starting material used consisted of the five species of natural zeolites each saturated with any one of five separate cations by the exchange procedure described in Part I, and of two synthetic Linde Zeolites: faujasite and type A.

Hydrothermal runs were made by the usual techniques (see ROY and TUTTLE<sup>29</sup>, KOIZUMI and ROY<sup>26</sup>), either in sealed gold capsules or in gold envelopes. Most runs were made at a constant pressure of 1000 atm, a few at 2000 atm. The temperature ranged between 150° and 400° C and is accurate to  $\pm 10^\circ$  C. Runs were usually 10 days long. Increasing the length of time to 20 and 40 days, or the pressure to 2000 atm did not affect the results. The products were examined by powder x-ray diffractometry and, in some cases, microscopically.

#### Results and Discussion

The results of 360 runs are presented in table 7. The data listed in this table for phase transitions of the various zeolites and their exchange products do not represent equilibrium relations, because in no case was it possible to reverse the transformations (see footnote p. 390).

At 250° C natural phillipsite, gismondite and harmotome are metastable with respect to wairakite, natrolite and celsian respectively. From table 7 appears that the phillipsite  $\rightarrow$  wairakite transformation is the more common response of Ca-rich

Table 7. Conversion temperatures and phases formed on hydrothermal treatment of phillipsite, gismondite, harmotome, chabazite, gmelinite and their exchanged forms, and of 2 synthetic Linde zeolites

Starting Material	1. Conversion Temperature in C°	Phases Formed	2. Conversion Temperature in C°	Phases Formed
Ba <sup>ex</sup> {	phillipsite 250	harmotome	300	celsian
	gismondite 220	harmotome	320	celsian
	harmotome 320	celsian		
	chabazite 250	?	300	celsian
	gmelinite 250	harmotome	320	celsian
Ca <sup>ex</sup> {	phillipsite 260	wairakite	300	analcite
	gismondite 235	natrolite		
	harmotome 320	celsian		
	chabazite 230	phillipsite	270	wairakite
	gmelinite 220	phillipsite	250	wairakite
K <sup>ex</sup> {	phillipsite 300	high sanidine		
	gismondite 300	feldspar-type phase		
	harmotome 300	high sanidine		
	chabazite 300	high sanidine		
	gmelinite 300	high sanidine		
Na <sup>ex</sup> {	phillipsite 230	analcite		
	gismondite 200	analcite		
	harmotome 250	analcite		
	chabazite 210	analcite		
	gmelinite 200	analcite		
Li <sup>ex</sup> {	phillipsite 250	montmorillonite	290	wairakite + montm.
	gismondite 200	LASH-I + montm.		
	harmotome 350	wairakite + montm.		
	chabazite 310	poorly cryst. chabazite	250	bikitaite amorphous
	gmelinite 200	phillipsite { 25 mole % Na <sub>2</sub> O 4 mole % Na <sub>2</sub> O		
natural				
CaKNa-phillipsite	270	wairakite	300	analcite
Ca-gismondite	235	natrolite		
Ba-harmotome	330	celsian		
CaNa-chabazite	230	wairakite	380	CASH-I
Na-gmelinite	200	analcite		
synthetic				
Ca-type A	180	natrolite	270	CASH-I
Na-type A	190	phillipsite	230	nepheline hydrate I
Na-faujasite	200	phillipsite	230	analcite

zeolites to higher temperature and water pressure conditions. Well crystallized wairakite formed only in envelope samples. Sealed samples, in most cases, yielded what is here called a Ca-analcite, i. e. a phase without the typical wairakite line at 6.94 dkX. This observation may be of geological interest since wairakite so far has never been found in vugs but occurs in sediments where water can circulate freely (STEINER<sup>33</sup>).

The Ca-gismondite → Ca-natrolite transformation is unexpected. The x-ray pattern of the Ca-natrolite is completely identical with that of the natural Na-natrolite and can be distinguished from Ca-scolecite, the natural Ca-member of the



natrolite group. Although many natrolite analyses are available in the literature five natrolites from different localities were analysed. All contained less than 1% CaO which agrees well with the literature according to which natrolite is a very pure Na-zeolite. Equally surprising is the Ca-type A  $\rightarrow$  natrolite transformation. The Ca-type A Linde zeolite contains 17% CaO and 3% Na<sub>2</sub>O.

A characteristic feature that natrolite, gismondite and Type A have in common is the low SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio (3.0; 2.8; 2.0 respectively) as compared to the other zeolites investigated. However, this does not explain the natrolite formation because Na<sup>ex</sup>-gismondite which has the same SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio and, moreover, is a sodium rich phase does not convert to natrolite but to analcite, while Na-type A transforms to nepheline hydrate I via the phillipsite phase.

A synthetic glass of  $\frac{1}{2}$  Na<sub>2</sub>O · 1 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3 SiO<sub>2</sub> composition and another synthetic "natrolite glass" with gismondite seeds were run at 250° C and 1000 atm in an attempt to directly synthesize natrolite. The result, in both cases, was a mixture of phillipsite and analcite.

Harmotome becomes metastable with respect to celsian at < 320° C. Hydrothermal treatment of Ba<sup>ex</sup>-phillipsite and Ba<sup>ex</sup>-gismondite causes a strong decrease in crystallinity. Very weak harmotome reflections can be distinguished at 250° C, and very weak celsian reflections at 300° C. The Ba-ions have a destructive effect on both structures as was pointed out in Part I. Ca<sup>ex</sup>-harmotome because of the limited Ca-exchange (see Table 4), behaves like natural harmotome. The K<sup>ex</sup>-phases of phillipsite and harmotome form high Sanidine at 300° C, while K<sup>ex</sup>-gismondite, at the same temperature, forms a feldspar type phase which could not be identified. All Na<sup>ex</sup> forms of the phillipsite group convert to analcite at low temperatures. Li<sup>ex</sup>-phillipsite becomes x-ray amorphous at 250° C, Li-gismondite transforms to LASH-I (Roy and Ruiz<sup>30</sup>) and to wairakite at 290° C. Synthetic LASH-I does not convert to wairakite but to eucryptite + water at 286° C. Li<sup>ex</sup>-harmotome also forms wairakite at 320° C.

Partly exchanged samples convert to either a mixture of phases or, at lower respectively higher temperatures than the natural zeolite, to a pure phase. Examples are Na<sup>ex</sup>-Ca-gismondite (CaO 3.5%; K<sub>2</sub>O 5%; Na<sub>2</sub>O 9.0%)  $\xrightarrow{230^\circ}$  analcite + natrolite, and BaNa<sup>ex</sup>-harmotome (BaO 13.1%; CaO .4%; K<sub>2</sub>O 7%; Na<sub>2</sub>O 5.2%)  $\xrightarrow{300^\circ}$  celsian.

The natural chabazite investigated here which contains 3.2% Na<sub>2</sub>O transforms to wairakite directly. Ca<sup>ex</sup>-chabazite forms phillipsite before converting to wairakite. Phillipsite formation from natural chabazite has recently been reported (COOMBS et al.<sup>11</sup>). The chabazite examined in this report contained presumably less Na<sub>2</sub>O than our sample.

Ba<sup>ex</sup>-chabazite, before converting to celsian, transforms to a phase that cannot be identified, K<sup>ex</sup>-chabazite converts to a well crystallized high sanidine, and Na<sup>ex</sup>-chabazite to analcite. Li<sup>ex</sup>-chabazite is stable up to 250° C. Between 250° and 310° C the crystallinity decreases and the structure changes but remains similar to chabazite.

Gmelinite which has the greatest "exchange capacity" of the zeolites investigated transforms to a number of phases: Ba<sup>ex</sup>-gmelinite converts to harmotome. The x-ray pattern is identical with that of natural harmotome. Ca<sup>ex</sup>-gmelinite,

analogous to  $\text{Ca}^{\text{ex}}$ -chabazite, transforms to phillipsite first before converting to wairakite.  $\text{K}^{\text{ex}}$ -gmelinite, like all other  $\text{K}^{\text{ex}}$ -phases, is stable up to  $300^\circ\text{C}$  when high sanidine begins to form.  $\text{Li}^{\text{ex}}$ -gmelinite forms phillipsite at  $200^\circ\text{C}$  and, depending on the extent of exchange, bikitaite at  $250^\circ\text{C}$ . Attempts to synthesize bikitaite have been unsuccessful so far. The x-ray pattern of the bikitaite prepared from  $\text{Li}^{\text{ex}}$ -Na-gmelinite agrees very well with data on natural bikitaite (HURLBUT<sup>25</sup>). The run was repeated with a sample exchanged separately and containing 25 mole %  $\text{Na}_2\text{O}$  out of the sum of cations. The same result was obtained.  $\text{Li}^{\text{ex}}$ -gmelinite that is nearly completely exchanged (0.6%  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalent to 4 mole % of the sum of cations) forms also phillipsite at  $200^\circ\text{C}$  but no bikitaite. The sample becomes amorphous at about  $300^\circ\text{C}$ .

A synthetic  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$  glass containing 75%  $\text{Li}_2\text{O}$  and 25%  $\text{Na}_2\text{O}$  out of the sum of cations was run at  $280^\circ\text{C}$  and 1000 atm for 5 days in an attempt to directly synthesize bikitaite. The result was a mixture of montmorillonite, phillipsite and analcite.

The phases that form when type A zeolite is treated hydrothermally have been discussed above in connection with gismondite. Faujasite and Na-type A are Na-zeolites which, unlike  $\text{Na}^{\text{ex}}$ -chabazite and  $\text{Na}^{\text{ex}}$ -gmelinite form phillipsite before they convert to analcite. The phillipsite obtained in these cases is never a pure phase but forms a mixture with both the starting material and the end product which is analcite. In the  $\text{Ca}^{\text{ex}}$ -chabazite and  $\text{Ca}^{\text{ex}}$ -gmelinite and  $\text{Li}^{\text{ex}}$ -gmelinite conversions, a pure phillipsite phase can be prepared which is identical with the natural phillipsite, and not with any of the synthetic phillipsites. The formation of phillipsite from Na-type A on the one hand and from chabazite on the other ( $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$  respectively 4–5) indicates a wide range of solid solution in this phase. A similar range in solid solution was recently found for analcite (SAHA<sup>31</sup>).

A few general remarks can be made about the effect of a specific exchange cation on the hydrothermal stability of the zeolites investigated: Na-ions invariably decrease while K-ions (except for Ba-harmotome) increase the structural resistance to hydrothermal treatment. The stability of  $\text{K}^{\text{ex}}$ -phases is probably due to the fact that no K-zeolites of the analcite type exist and only anhydrous phases form. Ca-ions take an intermediate position. This appears clearly from the data in Table 7 on  $\text{Na}^{\text{ex}}$ -phases as well as natural Na-gmelinite, and on  $\text{K}^{\text{ex}}$ - and  $\text{Ca}^{\text{ex}}$ -phases. Ba-ions have a stabilizing effect on the chabazite and gmelinite structures but destroy the phillipsite and gismondite structures. Li-ions are also destructive to zeolites of the phillipsite group. This is concluded from the formation of montmorillonite at  $200^\circ$  in addition to the original phase and, or together with new phases. Chabazite appears to be stabilized by the Li-replacement while the stability of  $\text{Li}^{\text{ex}}$ -gmelinite is equivalent to that of the natural mineral.

The structural control of the starting material is a very strong and quite unpredictable factor of all hydrothermal work. The present study shows that the starting material does not only determine the first phase transformation at low temperatures, (examples are the natrolite and bikitaite preparation which form only from specific natural zeolites), but also the second transformation at higher temperatures. The natrolite which forms from gismondite converts to analcite,

whereas the natrolite which forms from Ca-Type A converts to CASH-I\*. More examples of this type are presented in table 7.

Attempts were made to ascertain whether the conversions among the different zeolites take place in the solid state or through solution. A single crystal of Ba<sup>ex</sup>-gmelinite (size 500  $\mu$ ) was kept in a sealed capsule at 270° C and 1000 atm for 10 days. Microscopic investigation showed that the crystal had preserved its external morphology but contained a great number of randomly orientated crystallites. Several Ba<sup>ex</sup>-gmelinite crystals (size 500  $\mu$ ) and one harmotome crystal (size 2 mm) were treated in the same way. The Ba<sup>ex</sup>-gmelinite crystals broke up completely. No overgrowth could be observed on the harmotome crystal. It is concluded from these experiments that the transformations take place through solution with presumably very short diffusion paths.

### Conclusion

The present study has shown to what extent alkaline and alkaline earth ions are soluble in specific zeolite structures. The ratio of exchange cation: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is generally < 1.

Cation exchange at low temperatures (80° C) as well as dehydration between 100° and 250° C can effect considerable changes in zeolite structures. More single crystal work is needed before it will be possible to describe these changes in detail. Under mild hydrothermal conditions conversions to zeolite phases with radically different structures can be effected easily.

**Acknowledgment.** We are indebted to our colleague Dr. H. McKinstry for the use of the x-ray furnace and for checking the correctness of the indexed x-ray powder patterns on the computer. We wish to thank Professor CORRENS for reading the manuscript and for his helpful suggestions and criticism. The work has been supported financially by the Petroleum Research Fund of the American Chemical Society and by the American Petroleum Institute, Project 55.

### Bibliography

- 1 BARRER, R. M.: Ion-exchange and ion-sieve processes in crystalline zeolites. *J. chem. Soc. (Lond.)* **286**, 2342—2350 (1950).
- 2 BARRER, R. M., and J. W. BAYNHAM: Synthetic Chabazites: correlation between isomorphous replacement, stability and sorption capacity. *J. chem. Soc.* **1956**, 2892—2903.
- 3 BARRER, R. M., and G. O. BRATT: Non-stoichiometric hydrates I. *J. Phys. Chem. Solids* **12**, 130—145 (1959).
- 4 BARRER, R. M., F. W. BULTITUDE and J. S. KERR: Some properties of and a structural scheme for the harmotome zeolites. *J. chem. Soc. (Lond.)* **294**, 1521—1528 (1958).
- 5 BARRER, R. M., and J. S. KERR: Intracrystalline channels in levynite and some related zeolites. *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1915—1923 (1959).
- 6 BARRER, R. M., and D. A. LANGLEY: Reactions and stabilities of chabazite like phases, Part I. *J. chem. Soc. (Lond.)* **294**, 3804—3811 (1958).
- 7 BARRER, R. M., and D. A. LANGLEY: Reactions and stabilities of chabazite like phases, Part III. *J. chem. Soc. (Lond.)* **294**, 3817—3824 (1958).
- 8 BARRER, R. M., and W. M. MEYER: Structural and ion sieve properties of a synthetic crystalline exchanger. *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1074—1085 (1958).
- 9 BOWER, C. A., and E. TRUOG: Base exchange capacity determination of soils and other material, using the colorimetric manganese method. *Industr. Eng. Chem., analyt. Edit.* **12**, 411—413 (1940).

\* This phase has a marked resemblance to hexagonal anorthite but shows both radically different intensities and some additional reflections. Its composition is not unequivocally known. It is possibly a polymorph of anorthite but may contain some hydroxyl ions.

- <sup>10</sup> BRECK, D. W., W. G. EVERSOLE, R. M. MILTON, T. B. REED and T. L. THOMAS: Crystalline zeolites I, The properties of a new synthetic zeolite Type A. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 5963—5971 (1956).
- <sup>11</sup> COOMBS, D. S., A. J. ELLIS, W. S. FYFE and A. M. TAYLOR: The zeolite facies with comments on the interpretation of hydrothermal synthesis. *Geoch. & Cosmoch. Acta* **17**, 53—107 (1959).
- <sup>12</sup> DENT, L. S., and J. V. SMITH: Crystal structure of chabazite, a molecular sieve. *Nature (Lond.)* **181**, 1794—1796 (1958).
- <sup>13</sup> FISCHER, K., u. H. O'DANIEL: Bemerkungen zur Struktur der Würfelzeolite. *Naturwissenschaften* **43**, 348 (1956).
- <sup>14</sup> FISCHER, K., u. H. KUZEL: Elementarzelle und Raumgruppe von Gismondin. *Naturwissenschaften* **45**, 488 (1958).
- <sup>15</sup> HAASE, R.: Hydratationszahlen von Ionen. *Z. Elektrochem.* **62**, 279—281 (1958).
- <sup>16</sup> HEY, M. H.: Studies on zeolites I. *Mineral. Mag.* **22**, 422—437 (1931).
- <sup>17</sup> HEY, M. H.: Studies on zeolites VI. *Mineral. Mag.* **23**, 483—494 (1934).
- <sup>18</sup> HEY, M. H.: Studies on zeolites. VIII. *Mineral. Mag.* **24**, 99—130 (1935).
- <sup>19</sup> HEY, M. H.: Studies on zeolites. IX. *Mineral. Mag.* **24**, 225—253 (1936).
- <sup>20</sup> HEY, M. H., and F. A. BANNISTER: Studies on zeolites. II. *Mineral. Mag.* **23**, 51—121 (1932).
- <sup>21</sup> HEY, M. H., and F. A. BANNISTER: Studies on zeolites. III. *Mineral. Mag.* **23**, 243—285 (1932).
- <sup>22</sup> HEY, M. H., and F. A. BANNISTER: Studies on zeolites. IV. *Mineral. Mag.* **23**, 305—308 (1932).
- <sup>23</sup> HEY, M. H., and F. A. BANNISTER: Studies on zeolites. V. *Mineral. Mag.* **23**, 421—447 (1933).
- <sup>24</sup> HEY, M. H., and F. A. BANNISTER: Studies on zeolites. VII. *Mineral. Mag.* **23**, 556—559 (1934).
- <sup>25</sup> HURLBUT, C. S.: Bikitaite,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral from Southern Rhodesia. *Amer. Mineralogist* **42**, 792—799 (1957).
- <sup>26</sup> KOIZUMI, M., and R. ROY: Synthetic montmorillonoids with variable exchange capacity. *Amer. Mineralogist* **44**, 788—805 (1959).
- <sup>27</sup> KRAUS, O.: Röntgenographische Untersuchungen an Gismondin. *Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A* 105—109 (1939).
- <sup>28</sup> NOWACKI, W., M. AELLEN, und H. KOYAMA: Einige Röntgendaten über Chabazit, Gmelinit und Levyn. *Schweiz. petr. Mitt.* **38**, 53—60 (1958).
- <sup>29</sup> ROY, R., and O. F. TUTTLE: Investigation under hydrothermal conditions. *Phys. and Chem. of the Earth I*. London: Pergamon Press 1956.
- <sup>30</sup> RUIZ-MENACHO, C., and R. ROY: Zeolite Studies. II. Stability of the Lithium zeolites. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **70**, 1666—1667 (1959).
- <sup>31</sup> SAHA, P.: Geochemical and x-ray investigation of natural and synthetic analcite. *Amer. Mineralogist* **44**, 300—313 (1959).
- <sup>32</sup> SEKANINA, J., and J. WYART: Sur l'armotome. *Bull. Soc. Mineral. France* **60**, 139—145 (1937).
- <sup>33</sup> STEINER, A.: Wairakite, Ca-analogue of analcime, a new zeolite mineral. *Mineral. Mag.* **30**, 691—698 (1955).
- <sup>34</sup> STEINFINK, H.: Personal communication.
- <sup>35</sup> STRUNZ, H.: Zur Kristallchemie des wasserreichsten Zeoliths, Faujasit. *Naturwissenschaften* **42**, 485 (1955).
- <sup>36</sup> STRUNZ, H.: Die Zeolithe Chabazit, Gmelinit und Levyn. *N. Jb. Monatsh.* **11**, 250—259 (1956).
- <sup>37</sup> STRUNZ, H., u. CH. TENNYSON: „Polymorphie“ in der Gruppe der Blätterzeolithe. *N. Jb. Monatsh.* **1**, 1—9 (1956).
- <sup>38</sup> WINCHELL, A. N.: A new theory of the composition of the zeolites, Part IV. *Amer. Mineralogist* **10**, 166—174 (1925).
- <sup>39</sup> WYART, J.: Etude cristallographique de la christianite. *Bull. Soc. Mineral. France* **61**, 121—126 (1938).

HILDEGARD HOSS und RUSTUM ROY,

Department of Geophysics and Geochemistry, The Pennsylvania State University,  
University Park, Pa. USA

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Erlangen

# Schmelzgleichgewichte zur Klärung des Augitproblems

Von

GERT KÖNIG

Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 1. August 1960)

Inhalt	Seite
Abstract . . . . .	409
A. Einleitung und Problemstellung . . . . .	409
B. Beschreibung der Untersuchungsmethoden . . . . .	411
C. Die chemische, optische und röntgenographische Untersuchung von Mischkristallen aus (Ca, Mg, Fe <sup>2+</sup> )SiO <sub>3</sub> und Na <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup> und Fe <sup>3+</sup> . . . . .	413
I. Literaturübersicht . . . . .	413
II. Theoretische Diskussion der untersuchten Schmelzsysteme . . . . .	414
III. Versuchsergebnisse . . . . .	416
1. Die Aufnahme der Ionen Na <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup> und Fe <sup>3+</sup> in das (Ca, Mg, Fe <sup>2+</sup> )SiO <sub>3</sub> -Gitter und ihre gegenseitige Beeinflussung bei der Mischkristallbildung S. 416. — 2. Röntgenographische Untersuchungen S. 421. — 3. Optische Untersuchungen S. 424.	
D. Der Einbau von Fe <sup>3+</sup> in Si <sup>4+</sup> -Positionen . . . . .	426
I. Literaturübersicht . . . . .	426
II. Diskussion der Versuchsergebnisse . . . . .	427
E. Das Problem der Mischungslücke zwischen Pigeoniten und Augiten und die synthetische Darstellung von rhombischem Enstatit . . . . .	428
I. Literaturübersicht . . . . .	428
II. Versuchsergebnisse . . . . .	428
F. Einige geochemische und petrographische Schlußfolgerungen . . . . .	429
G. Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	430
Literatur . . . . .	434

## Abstract

In synthetic melts was investigated the substitution of Na<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> in the crystal lattice of several CaSiO<sub>3</sub>-MgSiO<sub>3</sub>-Fe<sup>2+</sup>SiO<sub>3</sub>-pyroxenes by means of microanalytical-, X-ray- and optical methods. A considerable mutual influence of these ions could be observed.

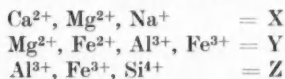
Optical and X-ray methods are not sufficient for the determination of smaller components in mixed crystals. By combining them with the chemical analysis the partly known system diopside-jadeite could be set right. Further more some other systems seem to contain mixed crystals instead of the pure compounds as was suggested formerly.

The methods used in determining the maximum solubility to the present date proved to be insufficient. As a better way the extrapolation of solidus curves is proposed.

The influence of larger quantities of Fe<sup>3+</sup> in Si<sup>4+</sup>-position upon the diopside lattice was investigated as well as the problem of the immiscibility gap between pigeonites and augites. Rhombic enstatite was for the first time synthetically prepared from a melt.

## A. Einleitung und Problemstellung

Die Pyroxene folgen ihrer chemischen Zusammensetzung nach der allgemeinen Formel XYZ<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, wobei die X-, Y- und Z-Positionen vorwiegend durch die Ionen



belegt sind. Unter diesen Ionen sind wiederum Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> und Si<sup>4+</sup> die wichtigsten, so daß man die natürlichen Pyroxene bei übersichtlicher Darstellung



im allgemeinen als Glieder des pseudoternären Systems  $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$  auffaßt. Die wichtigsten Pyroxene finden sich dabei im Trapez  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (Diopsid) —  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  (Hedenbergit) —  $\text{FeSiO}_3$  (Ferrosilit) —  $\text{MgSiO}_3$  (Enstatit). Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) hat nicht mehr Pyroxenstruktur.

Analog den Feldspäten bilden die Pyroxene nicht immer durchgehende Mischkristallreihen, sondern zwischen den Ca-armen monoklinen Pyroxenen (Pigeoniten) und Ca-reichen Pyroxenen (Augiten) besteht nach Auffassung vieler Autoren eine Mischungslücke. Der strukturelle Grund für die Unmischbarkeit ist wie bei den Feldspäten in den verschiedenen Raumgruppen für Pigeonite ( $C_{2h}^6$ ) und Augite ( $C_{2h}^6$ ) zu suchen. Außerdem treten die Ca-armen Pyroxene auch noch in einer rhombischen Reihe auf, der Enstatit ( $\text{MgSiO}_3$ ) außerdem in einer weiteren monoklinen Hochtemperatur-Modifikation.

Trotz vieler Arbeiten über die natürlichen Pyroxene und über synthetische Schmelzprodukte besteht auch heute noch über viele Grundfragen dieser Mineralgruppe bei den Autoren keine Einigkeit, z. B. über die Mischungslücke zwischen Pigeoniten und Augiten.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten synthetischer Schmelzen mit bekannter Zusammensetzung messend verfolgt. Dabei sollen im besonderen die Schmelzgleichgewichte zwischen den Ionen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Si}^{4+}$  in den Pyroxenen untersucht werden. Im Rahmen des *Augitproblems* ist besonders die Aufklärung über den Mechanismus beim Eintritt von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Al}^{3+}$  (als  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ , Jadeit) sowie  $\text{Na}^+$  und  $\text{Fe}^{3+}$  (als  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ , Akmit) in das  $(\text{Ca, Mg, Fe}^{2+})\text{SiO}_3$ -Gitter sehr wichtig. Dabei soll untersucht werden, in welchem Maße  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  allein in das Gitter aufgenommen werden — ohne Kompensation einwertiger Elemente — und wie die Zusammensetzung des Wirtskristalls  $(\text{Ca, Mg, Fe}^{2+})\text{SiO}_3$ , ausgehend von der Diopsidecke des Pyroxentrapezes, Einfluß auf die Mischkristallbildung hat (Kapitel C).

Um diese kristallchemischen Ergebnisse zu unterbauen, sind die optischen und röntgenographischen Daten der einzelnen chemisch definierten Kristallphasen bestimmt worden. Diese Untersuchungen sollen die Grundlage für Schlußfolgerungen auf die *magmatischen Schmelzgleichgewichte* und auf *metasomatische Reaktionen* bilden (Kapitel F).

Nach dem Schrifttum hat es den Anschein, daß die natürlichen Vorkommen nicht mit der notwendigen Gründlichkeit untersucht wurden. Manche Autoren nehmen an, daß beispielsweise die *Mischungslücke zwischen Pigeoniten und Augiten* durch Zusatzelemente geschlossen werden kann. Diese Frage wird in Kapitel E behandelt werden.

In der Silikatchemie wie in der Petrographie ist die *isomorphe Vertretung des  $\text{Si}^{4+}$  durch andere Elemente* von großem theoretischem und praktischem Interesse. Während der Ersatz des  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  unbestritten ist und in weitem Umfange stattfinden kann, ist der Austausch gegen andere Ionen wie  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  bisher von vielen Autoren verneint worden. Die Untersuchung dieses Problems für das  $\text{Fe}^{3+}$  erfolgt in Kapitel D.

Die Zusammensetzung der aus Schmelzen ausgeschiedenen Kristalle wird bei der *Bearbeitung von Zustandsdiagrammen* normalerweise mit röntgenographischen oder optischen Methoden bestimmt. Es wird in dieser Arbeit gezeigt werden, daß diese physikalischen Methoden zur Bestimmung mancher geringerer

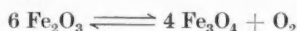


Mischkristallkomponenten nicht empfindlich genug sind. Einige bekannte Diagramme dürften daher in dieser Hinsicht zu verbessern sein. Es wird ferner gezeigt werden, daß das von manchen Autoren angewendete Verfahren zur Bestimmung von *Grenzkonzentrationen der Mischkristallbildung* nicht exakt genug ist, so daß andere Wege begangen werden müssen (Kapitel C I).

## B. Beschreibung der Untersuchungsmethoden

Die Mischungen wurden aus geglühten und damit H<sub>2</sub>O- und CO<sub>2</sub>-freien, reinen oxydischen Substanzen hergestellt und in selbstgeschmiedeten Platintiegeln zu Chargen von etwa 2,5 g in einem Silitstab-Ofen geschmolzen. Dabei betrug die Temperaturkonstanz etwa  $\pm 5^\circ \text{C}$ . Fe-freie Proben kann man in offenen Tiegeln ansetzen. Dagegen müssen Fe-haltige Schmelzen in evakuierte Quarzrohre eingeschlossen werden. Na<sup>+</sup> führten wir in Form eines aus Soda und SiO<sub>2</sub> hergestellten Glases der Zusammensetzung Na<sub>2</sub>O · 4 SiO<sub>2</sub> mit der Brechzahl  $n=1,491$  zu. Fe<sup>2+</sup> wurde als Mischung von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und elementarem Fe (ferrum reductum) zugegeben, Fe<sup>3+</sup> als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fe<sup>3+</sup>-haltige Proben, die kein Fe<sup>2+</sup> enthalten, beginnen bei  $\sim 1300^\circ \text{C}$  so große Mengen Sauerstoff abzugeben, daß die Quarzampullen zerplatzen. Diese Gasabgabe ist erklärlich, da Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach den Untersuchungen mehrerer Autoren, z. B. SOSMAN und HOSTETTER (1915, 1916), SCHMAHL (1941), ERNST (1943), NOVOTNY und FUNK (1951) und MUAN (1957) bei höheren Temperaturen nach der Gleichung



Sauerstoff abgibt. Diese Reaktion ist eine ausgesprochene Gleichgewichtsreaktion. Der Sauerstoff-Partialdruck ist dabei nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Art der anderen anwesenden Phasen bzw. von der Zusammensetzung der Schmelze abhängig.

Durch den Fe<sup>3+</sup>-Zusatz wird jedoch die Kristallisationstemperatur der Pyroxene unter  $1300^\circ \text{C}$  gedrückt, so daß bei dieser Temperatur schon vollständige Schmelze eingetreten ist.

Die Proben wurden bis zur völligen Schmelze erhitzt, mit einer Geschwindigkeit von  $40^\circ \text{C}/24 \text{ Std}$  abgekühlt und schließlich abgeschreckt. Bei schlecht kristallisierenden Schmelzen schaffte eine Unterkühlung um etwa  $100^\circ$  genügend Kristallisationskeime, die dann bei höherer Temperatur zu größeren Kristallen weiterwuchsen.

Von den Schmelzkuchen wurde eine Scheibe für die Herstellung eines Dünnschliffes abgeschnitten, der Rest zerkleinert (bei Fe<sup>2+</sup>-haltigen Proben unter Oxydationsschutz) und durch ein Sieb von 0,06 mm Maschenweite gesiebt. Die Trennung der einzelnen Phasen erfolgte mittels Schwerkflüssigkeiten und/oder (bei eisenhaltigen Substanzen) im Magnetscheider. Nach jedem Trennvorgang prüften wir unter dem Mikroskop auf Homogenität. Für Dichten  $> 3,33$  wurde eine Lösung von Jod in Methylenjodid benutzt.

Der Anteil an glasigen Verunreinigungen im isolierten Konzentrat war  $< 2-3\%$ . Da die Gläser eine von den Kristallen nicht sehr abweichende Zusammensetzung hatten, beträgt der hierdurch verursachte Fehler weniger als 1%. Bei oxydischen Verunreinigungen (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) war die Reinheit größer als 99,7%. Die Verluste an Na durch Verdampfen lagen innerhalb der analytischen Fehlergrenze. Die Ausbeute an so reinem homogenem Material betrug je nach Schmelze 10–100 mg, also etwa 0,4–4% der Einwaage. Von diesem Material wurde in allen Fällen eine Straumanis-Pulveraufnahme angefertigt und der Rest quantitativ mikroanalytisch analysiert. Für die optischen Untersuchungen benutzten wir neben den Dünnschliffen weniger reine Fraktionen zu Streupräparaten.

Zur Analyse wurde eine Probe von — wenn vorhanden —  $\sim 30 \text{ mg}$  im Platintiegel durch Abrauchen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HF aufgeschlossen. Ca und Na wurden flammenphotometrisch bestimmt, die übrigen Elemente spektralphotometrisch im Zeisschen Spektralphotometer. Da die Fe<sup>2+</sup>-haltigen Schmelzen im allgemeinen eine größere Ausbeute an reinem Material ergaben, konnte Fe<sup>2+</sup> durch Titration mit  $n/50 \text{ KMnO}_4$  in einer besonderen, unter nachgereinigtem Stickstoff aufgeschlossenen Probe bestimmt werden. Der Gehalt an Fe<sup>3+</sup> ergab sich dann aus der Differenz des spektralphotometrisch bestimmten Gesamteisengehaltes und des Fe<sup>2+</sup>-Gehalts. Wegen der geringen Einwaage ist der Fehler dieser Bestimmung, der schon bei der Makroanalyse Schwierigkeiten bereitet, groß.

Die für die einzelnen Bestimmungen nötigen Eichkurven wurden unter Zusatz der möglichen Begleitelemente hergestellt und überhaupt die bei Mikroanalysen notwendigen Vorichtsmaßregeln getroffen. Durch mehrere Analysen synthetischer Schmelzen von genau bekannter Zusammensetzung bestimmten wir den Gesamtfehler (also einschließlich Aufschluß-, Verdünnungs-, Pipettierungs- und Apparatefehler) für jedes Element. Aus der Analysentabelle 8 im Anhang ist zu ersehen, daß die maximale Abweichung der Analysensumme  $\pm 5\%$  beträgt.

Tabelle 1. Übersicht über die analytischen Methoden

Element	Methode	Literatur	Relativer Fehler %
Na	Flammenphotometrie	HERRMANN, R.: Flammenphotometrie. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956	$\pm 2,5$
Ca	Flammenphotometrie	HERRMANN, R.: Flammenphotometrie. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956	$\pm 3$
Mg	Eriochromschwarz T	DIRSCHEL, W., und H. BREUER: Mikrochemie <b>40</b> , 322 (1953)	$\pm 5$
Al } Fe <sup>3+</sup> }	Ferron	DAVENPORT, W. H.: Anal. Chem. <b>21</b> , 710 (1949)	$\pm 4$ $\pm 1,5$
Fe <sup>2+</sup>	Titration mit KMnO <sub>4</sub>	—	$\pm 40$

Unter Zugrundelegung einer Pyroxen-(Metasilikat-)struktur  $XYZ_2O_6$ , die optisch und röntgenographisch nachgewiesen wurde, konnte aus den Kationen der SiO<sub>2</sub>-Anteil berechnet werden. Fe<sup>3+</sup> und Al<sup>3+</sup> werden an Na gekoppelt, der Überschuß an Fe<sup>3+</sup> bzw. Al<sup>3+</sup> wird auf die Y- und Z-Position verteilt. Als Beispiel sei die Berechnung der Probe 34 angeführt. Analytisch wurden bestimmt:

Gew.-%			
NaO <sub>0,5</sub>	3,3	entspr.	24,6 NaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> entspr. 8,47 FeO <sub>1,5</sub>
FeO <sub>1,5</sub>	12,1		
	<u>—8,47</u>		
	3,63	entspr.	6,3 CaFe <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub> entspr. 1,28 CaO
CaO	17,6		
	<u>—1,28</u>		
	16,32	entspr.	34,0 Ca <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
MgO	14,2	entspr.	35,5 Mg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
	<u>47,2</u>		<u>100,4</u>
			<u>—47,2</u>
			53,2% SiO <sub>2</sub>

Aus den so gewonnenen Gewichtsprozenten wurden die Molprozente berechnet.

Die Verteilung der Ionen auf die X-, Y- und Z-Positionen erfolgte nach Vorschlägen, wie sie z. B. bei NORTON und CLAVAN (1959) zu finden sind und wie sie zu Beginn des Kapitels A angeführt sind. Danach tritt Fe<sup>3+</sup> bevorzugt in Y-, Al<sup>3+</sup> bevorzugt in Z-Position ein. Nach diesen Gesichtspunkten wurden auch die Formeln im Kapitel C III 1 berechnet.

Die Röntgenaufnahmen wurden in Siemens-Kammern mit dem Durchmesser 57,3 mm mit FeK<sub>α</sub>-Strahlung hergestellt.

Zur Bestimmung der optischen Konstanten untersuchten wir Dünnschliffe und Streupräparate. Die *Brechzahlen* und damit die Doppelbrechung wurden durch Einbettung bestimmt, und zwar für Na-D-Licht. Spaltstücke aller Lagen standen wegen des den Körnern anhaftenden Glases zur Verfügung. Bei Proben ohne Zonarbau beträgt der Fehler  $\pm 0,001$ . Bei Zonarbau ist die Abweichung größer. In diesen Fällen wurde eine Anzahl von Werten gemessen und daraus das Mittel gebildet. Bei sehr stark eisenhaltigen Proben mit sehr starkem Zonarbau war nur die Bestimmung von  $n_\beta$  sinnvoll. Wegen einer ausgeprägten Einregelung der Körner in manchen Schliffen und des meist großen *Achsenwinkels* ( $60-90^\circ$ ) konnte 2 V nicht überall im Drehtisch direkt eingemessen werden, sondern mußte aus der stereographischen Projektion entnommen werden. Diese Werte sind mit einem größeren Fehler behaftet. Die *Farben*, die *Stärke des Pleochroismus* und die *Dispersion* wurden subjektiv geschätzt.

### C. Die chemische, optische und röntgenographische Untersuchung von Mischkristallen aus $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{SiO}_3$ und $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$

#### I. Literaturübersicht

Die ersten Synthesen von Pyroxenen sind in dem Handbuch der Mineralchemie von DOELTER (1914) zusammenfassend behandelt. Unter den angeführten Arbeiten verdient diejenige von MOROZEWICZ (1899) hervorgehoben zu werden. MOROZEWICZ isolierte aus großen Schmelzmassen braune Pyroxene mit einem Gehalt an  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 25,35\%$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 13,82\%$  und geringen Alkaligehalten ( $1,9\%$ ). SEGNET (1953) griff dieses Problem der Löslichkeit von Sesquioxiden wieder auf und stellte als Löslichkeitsgrenze für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Diopsid 13 bzw. 10% fest, indem er die Komponenten so lange temperte, bis eine homogene Phase entstanden war. SEGNET zog aus diesen Ergebnissen den Schluß, daß die Hälfte der angegebenen  $\text{Al}^{3+}$ - bzw.  $\text{Fe}^{3+}$ -Mengen in Si-Position eingetreten sein müssen. Schon FAUST (1936) und ROSENQUIST (1951) konnten zeigen, daß  $\text{Fe}^{3+}$  in das Gitter der Feldspäte eintreten kann. ROSENQUIST stellte dabei eine starke Temperaturabhängigkeit der  $\text{Fe}^{3+}$ -Aufnahme fest. Beim Übergang Diopsid-Klinoenstatit nimmt nach SEGNET die Löslichkeit für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  schnell auf einen Gehalt von 5% ab. Leider gibt SEGNET weder die Kristallisationstemperaturen noch röntgenographische Daten an. Die von SEGNET gefundene Zunahme der Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei steigendem Ca-Gehalt in der Reihe Klinoenstatit-Diopsid wird unterstützt durch eine nicht im Original zu beschaffende Arbeit von SVETKOV (1945), in der von Diopsid-CaAl[AlSiO<sub>6</sub>]-Mischkristallen mit 18–19 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  berichtet wird.

Nach den bisherigen Ergebnissen werden also  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in beträchtlichen Mengen von Pyroxenen mit 2wertigen Kationen aufgenommen, wobei sich eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Wirtskristalls abzeichnet.

Untersuchungen über Mischkristalle zwischen Augiten und  $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ -Pyroxen (Akmit und Jadeit) beschreibt ebenfalls schon DOELTER (1914). Auch MOROZEWICZ (1899) fand Aegirin-Augite in seinen Schmelzen. SCHUMOFF-DELEANO (1913) beobachtete beim Zusammenschmelzen von synthetischem Diopsid und natürlichem Jadeit homogene Schmelzprodukte bis zu 5% Jadeit. Bei höheren Jadeit-Konzentrationen trat eine Glasphase auf. In den bei YODER (1950) veröffentlichten (vorläufigen) Diagrammen werden keine Mischkristalle Diopsid-Jadeit angegeben, ebenso nicht in dem System Akmit-Jadeit. Allerdings wurde von den Autoren N. N. (1948/49) vermutet, daß der Diopsid irgendwelche Komponenten in sein Gitter aufgenommen habe.

Diese Ergebnisse stehen jedoch in einem Widerspruch zu den zahlreichen in der Natur gefundenen Mischgliedern zwischen Diopsid und Jadeit in Form der Omphacite und Diopsid-Jadeite, die bis etwa 50% Jadeit enthalten. Allerdings finden sich nach NIGGLI (1943) Omphacite nur in metamorphen Gesteinen und sind als Bestandteil des Eklogits ausgesprochene Hochdruckminerale. Es ist daher verständlich, daß die bei normalem Druck durchgeführten Schmelzen von SCHUMOFF-DELEANO (1913) und YODER (1950) zu keiner omphacitähnlichen Zusammensetzung führten. So ist auch Jadeit von BOYD und ENGLAND (1955/56) bei hohen Drucken dargestellt worden, während bis dahin viele Versuche, Jadeit in experimentell vernünftigen Zeiten bei normalen oder mittleren Drucken (einige hundert Atmosphären) zu synthetisieren, fehlgeschlagen waren (vgl. YODER 1950). Dagegen sind Diopsid-Akmit-Mischkristalle verschiedentlich hergestellt worden — K. H. SCHÜLLER (1958), EULER u. HELLNER (1958) —, so daß zwischen diesen beiden Komponenten auch synthetisch eine lückenlose Mischkristallreihe besteht.

## II. Theoretische Diskussion der untersuchten Schmelzsysteme

Die vorliegenden Untersuchungen wurden nicht mit dem Ziel durchgeführt, etwa eine Art Zustandsdiagramm des Systems  $(\text{Ca, Mg, Fe}^{2+})\text{SiO}_3 - \text{Na}(\text{Al, Fe}^{3+})\text{Si}_2\text{O}_6$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aufzustellen — dieses ist bei dem Umfang des in Frage kommenden Gebietes auch kaum möglich —, sondern es sollte nur ein Überblick über die Verhältnisse in diesem System gegeben werden, um die darin verborgen liegenden Probleme zu erkennen. So hat diese Arbeit eine Reihe ungelöster Fragen aufgeworfen.

Die in den Schmelzen auftretenden Pyroxen-Phasen wurden isoliert und sowohl optisch und röntgenographisch bestimmt wie auch chemisch analysiert. Es hat sich gezeigt, daß optische und röntgenographische Verfahren oft zu unempfindlich sind, um geringe Mischkristallkomponenten zu erfassen. Dabei fehlen für einen Teil der Mischkristalle auch die experimentellen Unterlagen. Außerdem kann man in den hier untersuchten Fällen meist nicht unterscheiden, ob z. B. bei der Mischung von  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  und  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  eine Änderung optischer und röntgenographischer Konstanten auf die Aufnahme von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  allein oder auf die Aufnahme von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Al}^{3+}$  zusammen zurückzuführen ist und in welchen Verhältnissen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Al}^{3+}$  in den Wirtskristall eintreten. Hier hilft nur die Analyse weiter. Die Verhältnisse seien an dem pseudobinären System Diopsid-Jadeit (Proben 4, 5 und 3) näher erläutert.

Nach YODER (1950) gilt für dieses System die in Abb. 1 dargestellte Liquiduskurve. Die Proben 4, 5, 3 wurden alle bis zur vollständigen Schmelze erhitzt und dann langsam auf  $1200^\circ$  abgekühlt. Die Restschmelze sollte dann, wenn sich stets Gleichgewicht eingestellt hat, bei dieser Temperatur die gleiche Zusammensetzung haben. Wie der Zonarbau zeigt, der besonders deutlich bei den eisenhaltigen Proben erkennbar ist, ist dieses Gleichgewicht aber nicht erreicht worden. Eine Schmelze der Zusammensetzung Nr. 4 (90% Di + 10% Ja) wird also zuerst Mischkristalle der Zusammensetzung a bei der Temperatur  $T_4 = T_a$  ausscheiden. Die Schmelze reichert sich mit Jadeitkomponente an, und es kristallisieren dann nach dem Schema eines Eutektsystems mit Mischkristallbildung jadeitreichere Kristalle aus, bis zur Zusammensetzung e bei der Temperatur  $T_e = 1200^\circ \text{C}$  (vgl. Abb. 1). Analytisch wird der Mittelwert m bestimmt. Man würde den

gleichen Wert erhalten, wenn man bei der Temperatur  $T_m = \frac{T_4 + T_e}{2}$  das Schmelzgut bis zur völligen chemischen Homogenität der Kristalle tempern würde. Es ist aber in experimentell vernünftigen Zeiten selten möglich, diese Homogenität zu erreichen. Aus diesem Grunde wurde der oben dargestellte Weg eingeschlagen. Man kühlt die Schmelzen alle auf die gleiche Temperatur ab (1200°) und ordnet den gefundenen Analysenwerten den Mittelwert aus  $T_\alpha$  und 1200° zu, wie in Abb. 1 geschehen. Dabei wird angenommen, daß die Liquiduskurve linear verläuft und vernachlässigt, daß das System nicht binär ist.

Ist die Liquiduskurve nicht bekannt, so kann man prinzipiell nur qualitative Vergleiche ziehen. Es seien die Verhältnisse an den Proben 62, 64, 74 demonstriert. In Abb. 2 ist die Liquiduskurve AB für das System Jadeit-Diopsid eingetragen. AC sei eine willkürlich angenommene Liquiduskurve für das System (Di + 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-Jadeit. Eine Schmelze der Zusammensetzung D werde abgekühlt bis 1200°. Dann ist im Falle der Kurve AB die mittlere

Schmelzzusammensetzung 50% Di, im Falle der Kurve AC 40% Di. Ist die zugehörige Soliduskurve jedoch sehr steil, d. h. die Mischbarkeit gering, fallen diese Unterschiede nicht sehr ins Gewicht, die Kurven AB<sub>s</sub> und AC<sub>s</sub> weichen kaum voneinander ab.

In den Fällen, in denen die Liquiduskurve nicht bekannt ist, kann man zu einer halbquantitativen Charakterisierung der Schmelzgleichgewichte die Konzentration in der Ausgangsschmelze verwenden, die den mittleren Konzentrationen in der Schmelze in erster Näherung proportional sind. Aus der Form der Kurven, die mit diesen Werten aufgestellt sind (Abb. 4, 5, 6, 7), kann man aber trotzdem anschaulich den Gang der Mischkristallbildung in Abhängigkeit von der Schmelzzusammensetzung entnehmen. Die in Kapitel C III und auch von anderen Autoren — z. B. SEGNET (1953) — angegebenen *scheinbaren Grenz-*

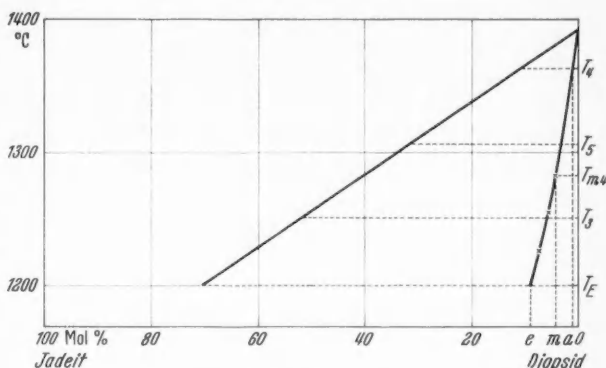


Abb. 1. Pseudobinäres System Diopsid-Jadeit. Liquiduskurve nach YODER (1950). Der Jadeitgehalt der festen Phasen wurde aus dem  $\text{Na}^+$ -Gehalt berechnet. (Nähere Erläuterungen im Text)

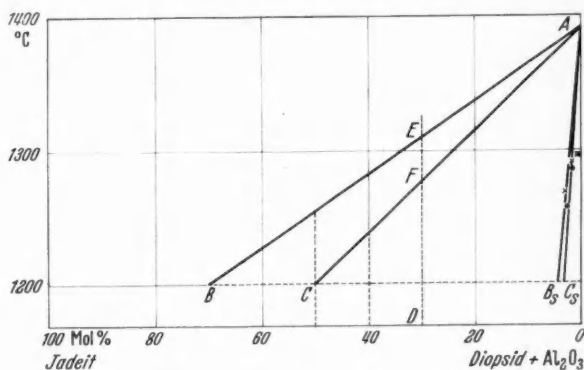


Abb. 2. Demonstration der Abhängigkeit der mittleren Zusammensetzung der Kristalle von der Lage der Liquiduskurve im pseudobinären System Jadeit—(Diopsid + 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Der Jadeitgehalt wurde aus dem  $\text{Na}^+$ -Gehalt berechnet. (Nähere Erläuterungen im Text)



konzentrationen der Mischkristallbildung können sich nur auf die gegebenen Verhältnisse (Zonarbau) beziehen. Will man die wahren Grenzwerte ermitteln, so muß man die Soliduskurven extrapolieren.

Zur einfacheren Darstellung sei bei den Proben, bei denen die Zusammenhänge zwischen Liquidus- und Soliduskurve bekannt sind, der Verteilungskoeffizient  $k_X = \frac{[\text{MeO}]_{\text{Kristall}}}{[\text{MeO}]_{\text{Schmelze}}}$  berechnet. Dabei stellt  $[\text{MeO}]_{\text{Kristall}}$  die Konzentration des Oxyds des Elementes Me — ausgedrückt in Molprozenten — im Kristall dar und  $[\text{MeO}]_{\text{Schmelze}}$  die Konzentration des gleichen Oxyds bei mittlerer Schmelzzusammensetzung. Schmelze und ausgeschiedene Pyroxene werden dabei in erster Näherung als ein Zweiphasensystem betrachtet, ungeachtet etwa schon vor

den Pyroxenen ausgeschiedener Kristallarten.

Die Verteilungsquotienten für die Proben 4, 5 und 3 sind für Na fast konstant, für Al jedoch nicht ( $K_{\text{Na}} = 0,11, 0,11, 0,12$ ;  $K_{\text{Al}} = 0,119, 0,202, 0,225$ ). Das heißt, für die geringen Konzentrationen des Na gilt das Massenwirkungsgesetz.

Es wäre zu untersuchen, ob in anderen pseudobinären Systemen sich wirklich reine Komponenten

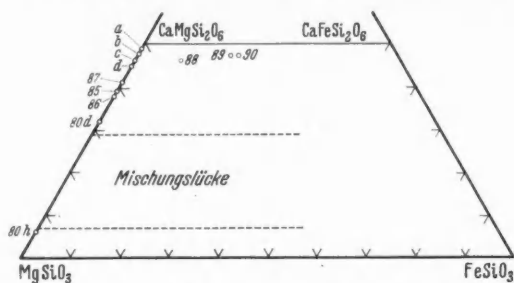


Abb. 3. Die Lage der Wirtskristalle im System  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{FeSiO}_3$ . Es bedeutet: Punkt a Probe 3, 43, 91. Punkt b Probe 64, 74, 57, 39, 53, 60. Punkt c Probe 5, 62, 34, 44, 46. Punkt d Probe 4, 5

ausscheiden oder ob sich z. B. in dem System Diopsid-Anorthit nicht ein  $\text{Al}^{3+}$ -haltiger Diopsid ausscheidet. Zweifel an der Reinheit des Diopsids in diesem System lassen auch die Ergebnisse anderer Autoren aufkommen. WASHINGTON (1922) fand Anzeichen einer Mischkristallbildung zwischen Diopsid und Plagioklasen in Jadeitgesteinen (vgl. hierzu auch den oben, Kapitel C I, zitierten Befund im System Diopsid-Jadeit).

### III. Versuchsergebnisse

In der Tabelle 8 ist die Zusammensetzung der Schmelzmischungen samt den Analysen und optischen Daten der aus diesen Schmelzen kristallisierten Pyroxene aufgeführt. Abb. 3 zeigt die Lage der Wirtskristalle  $(\text{Ca, Mg, Fe}^{2+})\text{SiO}_3$  im System  $\text{CaSiO}_3 - \text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$ . In diese Wirtskristalle treten die Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ein. Durch diese Wahl der Schmelzmischungen sollte einmal am Beispiel des Diopsids als Wirtsgitter die Mischkristallbildung in Abhängigkeit von verschiedenen Gehalten an  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  untersucht werden. Zum anderen sollte der Einfluß des Verhältnisses  $\text{Ca}:\text{Mg}:\text{Fe}^{2+}$  im Wirtsgitter auf die Aufnahmefähigkeit für die 1 und 3wertigen Ionen festgestellt werden.

1. Die Aufnahme der Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  in das  $(\text{Ca, Mg, Fe}^{2+})\text{SiO}_3$ -Gitter und ihre gegenseitige Beeinflussung bei der Mischkristallbildung. Im folgenden sind die Analysendaten der Proben, nach den einzelnen zugemischten Ionen geordnet, zusammengestellt. Dabei sei darauf hingewiesen, daß die Werte  $\frac{[\text{MeO}]_{\text{Kristall}}}{[\text{MeO}]_{\text{Schmelze}}}$  nur näherungsweise gelten, wenn die Soliduskurven nicht bekannt



sind, wie im theoretischen Teil (Kapitel C II) gezeigt wurde. Sie können *nicht* für quantitative Aussagen benutzt werden, geben jedoch für qualitative Aussagen einen guten Überblick.

Es bedeutet: Ja = Jadeit      He = Hedenbergit  
Ak = Akmit      En = Enstatit

**Al-Aufnahme.** Es wurden Schmelzen mit Diopsid, Diopsid-Enstatit und Diopsid-Hedenbergit als Wirtskristallen hergestellt. Zugemischt wurde das  $Al^{3+}$  in Form von  $Al_2O_3$  allein, als Jadeit ( $NaAlSi_2O_6$ ), zum Teil in Gegenwart von Akmit ( $NaFeSi_2O_6$ ) oder  $Fe_2O_3$ .

#### Einbau von $Al^{3+}$ allein

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% $AlO_{1,5}$		[Al] <sub>Krist.</sub>	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.	[Al] <sub>Schm.</sub>	
53	Di + 15 $Al_2O_3$	15,8	13,2	0,835	$Ca_{0,84}Mg_{0,90}Al_{0,26}[Al_{0,26}Si_{1,74}O_6]$

Diese Probe gibt in Übereinstimmung mit SEGNET (1953) die *scheinbare Grenzkonzentration* der Mischbarkeit Diopsid- $Al_2O_3$  an. Das gleiche geht aus der Abb. 4, Kurve b hervor. Die *wahre Grenzkonzentration* (vgl. Kapitel C II) liegt aber höher.

Bis zu dieser Konzentration ( $\sim 13$  Mol.-%) (Abb. 4, Kurve a) ist die Konzentration des  $Al^{3+}$  im Kristall gleich der der Schmelze (nach SEGNET 1953).  $Al^{3+}$  allein wird also ungehindert aufgenommen.

#### Einbau von $Al^{3+}$ in Gegenwart von $Na^+$

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% $AlO_{1,5}$		[Al] <sub>Krist.</sub>	Mol.-% Na Kristall	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.	[Al] <sub>Schm.</sub>		
4	Di + 10 Ja . . . .	2,66	1,77	0,66	1,10	$Ca_{0,88}Na_{0,04}Mg_{1,03}Al_{0,05}[Al_{0,01}Si_{1,99}O_6]$
5	Di + 30 Ja . . . .	7,89	2,61	0,33	1,38	$Ca_{0,85}Na_{0,06}Mg_{1,00}Al_{0,09}[Al_{0,03}Si_{1,97}O_6]$
3	Di + 50 Ja . . . .	12,9	3,13	0,24	1,69	$Ca_{0,86}Na_{0,07}Mg_{0,97}Al_{0,10}[Al_{0,03}Si_{1,97}O_6]$
85	Di + 11 En + 30 Ja	7,80	1,95	0,25	1,20	$Ca_{0,74}Na_{0,05}Mg_{1,15}Al_{0,06}[Al_{0,01}Si_{1,99}O_6]$
88	Di + 42 He + 30 Ja	8,28	2,22	0,27	2,01	$Ca_{0,86}Na_{0,08}Mg_{0,80}Fe_{0,18}^{2+}Al_{0,08}[Si_{200}O_6]$
64	Di + 15 $Al_2O_3$ + 1 Ja	16,0	13,2	—	0,286	$Ca_{0,84}Na_{0,01}Mg_{0,88}Al_{0,27}[Al_{0,26}Si_{1,74}O_6]$
62	Di + 15 $Al_2O_3$ + 5 Ja	17,0	13,3	—	0,552	$Ca_{0,79}Na_{0,02}Mg_{0,91}Al_{0,28}[Al_{0,26}Si_{1,74}O_6]$
74	Di + 15 $Al_2O_3$ + 20 Ja	20,8	12,6	—	0,761	$Ca_{0,82}Na_{0,03}Mg_{0,88}Al_{0,27}[Al_{0,21}Si_{1,76}O_6]$
91	Di + 10 $Al_2O_3$ + 30 Ja	18,1	10,6	—	1,05	$Ca_{0,86}Na_{0,04}Mg_{0,87}Al_{0,23}[Al_{0,19}Si_{1,81}O_6]$

Während  $Al^{3+}$  in Abwesenheit von  $Na^+$  vom Diopsidgitter gut aus der Schmelze aufgenommen wird, ist bei *Gegenwart von  $Na^+$  der Einbau von  $Al^{3+}$  gehemmt*. Das  $[Al]_{Kr}/[Al]_{Schm}$ -Verhältnis der Proben 4, 5, 3 sowie 85 und 88 liegt weit unter 1, die Kurve c in Abb. 4 liegt viel tiefer als die Kurve a.

Bei den Proben 64, 62 und 74, in denen ein großer  $Al^{3+}$ -Überschuß vorliegt, sind die Verhältnisse verwickelt. In den Proben 64, 62 und 74 wird trotz des  $Na^+$ -Gehaltes die

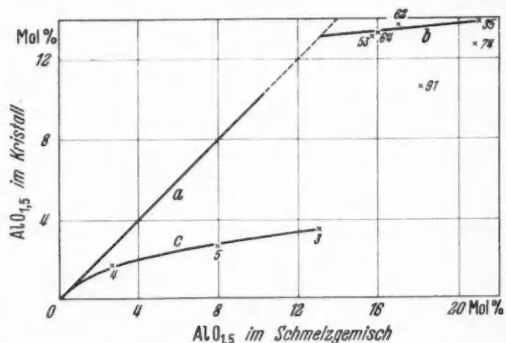


Abb. 4. Die  $Al^{3+}$ -Aufnahme in den Diopsid in Abhängigkeit von der  $Al^{3+}$ -Konzentration in der Schmelze und verschiedenen  $Na^+$ -Gehalten. (Nähere Erläuterungen im Text)

scheinbare Grenzkonzentration des  $\text{Al}^{3+}$  von  $\sim 13$  Mol-% erreicht. In Probe 91 ist jedoch das  $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ -Verhältnis so groß, daß nur noch  $\sim 10$  Mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgenommen werden. Aus diesen wenigen Proben lassen sich noch keine quantitativen Aussagen machen, jedoch scheint die  $\text{Al}^{3+}$ -Aufnahme sowohl von der absoluten  $\text{Na}^+$ -Konzentration im Kristall wie von dem Verhältnis  $\frac{[\text{Na}^+]_{\text{Kr}}}{[\text{Al}^{3+}]_{\text{Kr}}}$  abhängig zu sein (Probe 74 und 91).

Die enstatit- und hedenbergithaltigen Wirtskristalle nehmen weniger  $\text{Al}^{3+}$  auf als der Diopsid.

*Der Einbau von  $\text{Al}^{3+}$  in Gegenwart von  $\text{Fe}^{3+}$*

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% $\text{AlO}_{1,5}$		Mol.-% $\text{FeO}_{1,5}$ Schmelze	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.		
60	$\text{Di} + 10\text{Fe}_2\text{O}_3 + 15\text{Al}_2\text{O}_3$	16,3	15,8	6,92	$\text{Ca}_{0,75}\text{Mg}_{0,81}\text{Al}_{0,20}\text{Fe}_{0,24}^{3+}[\text{Al}_{0,44}\text{Si}_{1,56}\text{O}_6]$
53	$\text{Di} + 15\text{Al}_2\text{O}_3$	15,8	13,2	—	$\text{Ca}_{0,84}\text{Mg}_{0,90}\text{Al}_{0,26}[\text{Al}_{0,26}\text{Si}_{1,74}\text{O}_6]$

Die Aufnahme von  $\text{Al}^{3+}$  wird durch  $\text{Fe}^{3+}$  nicht beeinträchtigt, wie ein Vergleich mit der Probe 53 zeigt, sondern eher noch begünstigt.

*Der Einbau von  $\text{Al}^{3+}$  in Gegenwart von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Fe}^{3+}$*

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% $\text{AlO}_{1,5}$		$\frac{[\text{Al}]}{[\text{Al}]}_{\text{Schm.}}$	$\frac{[\text{Al}]}{[\text{Al}]}_{\text{Schm.}}$	Mol.-% $\text{FeO}_{1,5}$ Kristall	Mol.-% $\text{NaO}_{0,5}$ Kristall	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.					
3	$\text{Di} + 50\text{Ja}$	12,9	3,13	0,24	—	1,69		$\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,07}\text{Mg}_{0,97}\text{Al}_{0,10}[\text{Al}_{0,03}\text{Si}_{1,97}\text{O}_6]$
57	$\text{Di} + 10\text{Ak} + 40\text{Ja}$	10,5	3,31	0,31	1,95	2,65		$\text{Ca}_{0,83}\text{Na}_{0,10}\text{Mg}_{0,91}\text{Al}_{0,08}\text{Fe}_{0,08}^{3+}[\text{Al}_{0,06}\text{Si}_{1,94}\text{O}_6]$
43	$\text{Di} + 25\text{Ak} + 25\text{Ja}$	6,69	1,20	0,18	3,96	3,68		$\text{Ca}_{0,83}\text{Na}_{0,15}\text{Mg}_{0,87}\text{Fe}_{0,15}^{3+}[\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{1,95}\text{O}_6]$
39	$\text{Di} + 35\text{Ak} + 15\text{Ja}$	4,06	0,948	0,24	5,81	4,51		$\text{Ca}_{0,77}\text{Na}_{0,18}\text{Mg}_{0,84}\text{Fe}_{0,21}^{3+}[\text{Al}_{0,04}\text{Fe}_{0,02}^{3+}\text{Si}_{1,94}\text{O}_6]$
87	$\text{Di} + 8\text{En} + 25\text{Ak} + 25\text{Ja}$	6,63	1,08	0,16	3,69	2,90		$\text{Ca}_{0,72}\text{Na}_{0,12}\text{Mg}_{1,01}\text{Al}_{0,01}\text{Fe}_{0,14}^{3+}[\text{Al}_{0,03}\text{Si}_{1,97}\text{O}_6]$
90	$\text{Di} + 30\text{He} + 25\text{Ak} + 25\text{Ja}$	6,91	2,40	0,35	3,75	3,48		$\text{Ca}_{0,79}\text{Na}_{0,11}\text{Mg}_{0,54}\text{Fe}_{0,34}^{3+}\text{Al}_{0,04}[\text{Fe}_{0,15}^{3+}\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{1,95}\text{O}_6]$

Aus diesen Werten geht hervor, daß ein veränderlicher  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt bei Gegenwart konstanter  $\text{Na}^+$ -Mengen keinen Einfluß auf das  $[\text{Al}]_{\text{Kr}}/[\text{Al}]_{\text{Schm.}}$ -Verhältnis hat. Dieses Verhältnis wird durch die Anwesenheit von  $\text{Na}^+$  bestimmt und ist etwa gleich groß wie bei Abwesenheit von  $\text{Fe}^{3+}$ . Das gleiche gilt für hedenbergithaltige Wirtskristalle, enstatitreiche dagegen nehmen weniger  $\text{Al}^{3+}$  auf.

*Fe-Aufnahme, Einbau von  $\text{Fe}^{3+}$  allein*

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% $\text{FeO}_{1,5}$		Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.	
44	$\text{Di} + 13\text{Fe}_2\text{O}_3$	9,15	4,99	$\text{Ca}_{0,90}\text{Mg}_{1,00}\text{Fe}_{0,10}^{3+}[\text{Fe}_{0,10}^{3+}\text{Si}_{1,90}\text{O}_6]$
46	$\text{Di} + 20\text{Fe}_2\text{O}_3$	14,5	4,91	$\text{Ca}_{0,90}\text{Mg}_{1,00}\text{Fe}_{0,10}^{3+}[\text{Fe}_{0,10}^{3+}\text{Si}_{1,90}\text{O}_6]$
80d	$\text{Di} + 53\text{En} + 15\text{Fe}_2\text{O}_3$	10,2	4,16	$\text{Ca}_{0,61}\text{Mg}_{1,31}\text{Fe}_{0,08}^{3+}[\text{Fe}_{0,08}^{3+}\text{Si}_{1,92}\text{O}_6]$

Die scheinbare Grenzkonzentration (vgl. Kapitel C II) für Diopsid- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  liegt bei  $\sim 5$  Mol.-%  $\text{FeO}_{1,5}$ . Bei Mg-reichen Wirtskristallen ist die Mischbarkeit geringer (vgl. Abb. 5).

*Fe<sup>3+</sup>-Aufnahme in Gegenwart von Na<sup>+</sup>*

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% FeO <sub>1,5</sub>		$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{Kr}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{Schm}}}$	Mol.-% NaO <sub>0,5</sub> Kristall	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.			
34	Di + 50 Ak . . .	12,1	8,37	0,69	5,88	$\text{Ca}_{0,69}\text{Na}_{0,24}\text{Mg}_{0,78}\text{Fe}_{0,29}^{3+}[\text{Fe}_{0,05}^{3+}\text{Si}_{1,95}\text{O}_6]$
86	Di + 8 En + 50 Ak	12,8	5,93	0,46	4,90	$\text{Ca}_{0,58}\text{Na}_{0,20}\text{Mg}_{1,00}\text{Fe}_{0,22}^{3+}[\text{Fe}_{0,02}^{3+}\text{Si}_{1,98}\text{O}_6]$
89	Di + 30 He + 50 Ak	13,3	5,61	0,42	4,91	$\text{Ca}_{0,75}\text{Na}_{0,20}\text{Mg}_{0,54}\text{Fe}_{0,30}^{3+}\text{Fe}_{0,21}^{3+}[\text{Fe}_{0,01}^{3+}\text{Si}_{1,99}\text{O}_6]$

Fe<sup>3+</sup> wird bei Gegenwart von Na<sup>+</sup> viel besser als Al<sup>3+</sup> vom Diopsid-Gitter eingebaut, und zwar nicht nur in Form des „Akmit-Moleküls“, sondern es werden darüber hinaus noch nicht durch Na<sup>+</sup> kompensierte Anteile aufgenommen. Nach Untersuchungen anderer Autoren (K. H. SCHÜLLER 1958, EULER u. HELLNER 1958) besteht vollständige Mischbarkeit zwischen Diopsid und Akmit.

Enstatit- und hedenbergithaltige Wirtskristalle nehmen weniger Fe<sup>3+</sup> auf.

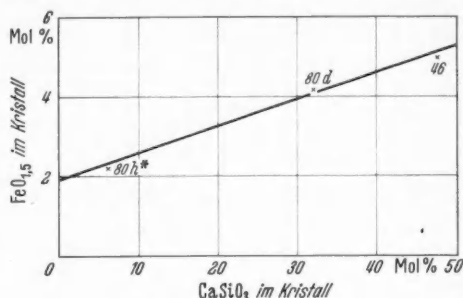


Abb. 5. Abhängigkeit des FeO<sub>1,5</sub>-Gehaltes der Mischkristalle vom CaSiO<sub>3</sub>-Gehalt in der Reihe Diopsid-Enstatit. (Probe 80 h ist rhombischer Enstatit und kann daher nur unter Vorbehalt mit den Proben 80 d und 46 verglichen werden)

*Einbau von Fe<sup>3+</sup> in Gegenwart von Al<sup>3+</sup>*

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% FeO <sub>1,5</sub>		Mol.-% AlO <sub>1,5</sub> Schm.	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.		
60	Di + 10 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,92	6,01	16,3	$\text{Ca}_{0,75}\text{Mg}_{0,81}\text{Al}_{0,20}\text{Fe}_{0,24}^{3+}[\text{Al}_{0,44}\text{Si}_{1,56}\text{O}_6]$
44	Di + 13 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,15	4,99	—	$\text{Ca}_{0,90}\text{Mg}_{1,00}\text{Fe}_{0,10}^{3+}[\text{Fe}_{0,10}^{3+}\text{Si}_{1,90}\text{O}_6]$

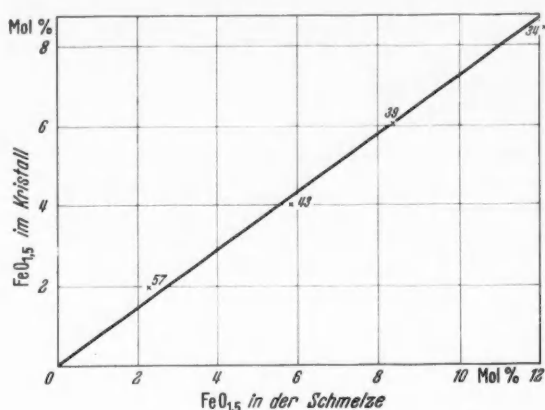
Al<sup>3+</sup> hat keinen merkbaren Einfluß auf die Aufnahme von Fe<sup>3+</sup>, eventuell wird sogar die Aufnahme von Fe<sup>3+</sup> begünstigt.

*Einbau von Fe<sup>3+</sup> in Gegenwart von Al<sup>3+</sup> und Na<sup>+</sup>*

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% FeO <sub>1,5</sub>		$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{Kr}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{Schm}}}$	Mol.-% AlO <sub>1,5</sub> Schmelze	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.			
57	Di + 10 Ak + 40 Ja .	2,28	1,95	0,85	10,5	$\text{Ca}_{0,83}\text{Na}_{0,10}\text{Mg}_{0,91}\text{Al}_{0,08}\text{Fe}_{0,08}^{3+}[\text{Al}_{0,06}\text{Si}_{1,94}\text{O}_6]$
43	Di + 25 Ak + 25 Ja .	5,83	3,96	0,67	6,69	$\text{Ca}_{0,83}\text{Na}_{0,15}\text{Mg}_{0,87}\text{Fe}_{0,15}^{3+}[\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{1,95}\text{O}_6]$
39	Di + 35 Ak + 15 Ja .	8,36	5,81	0,70	4,06	$\text{Ca}_{0,77}\text{Na}_{0,18}\text{Mg}_{0,84}\text{Fe}_{0,21}^{3+}[\text{Al}_{0,04}\text{Fe}_{0,02}^{3+}\text{Si}_{1,94}\text{O}_6]$
34	Di + 50 Ak . . . . .	12,1	8,37	0,69	—	$\text{Ca}_{0,69}\text{Na}_{0,24}\text{Mg}_{0,78}\text{Fe}_{0,29}^{3+}[\text{Fe}_{0,05}^{3+}\text{Si}_{1,95}\text{O}_6]$
87	Di + 8 En + 25 Ak + + 25 Ja . . . . .	5,80	3,69	0,64	6,63	$\text{Ca}_{0,72}\text{Na}_{0,12}\text{Mg}_{1,01}\text{Al}_{0,01}\text{Fe}_{0,14}^{3+}[\text{Al}_{0,03}\text{Si}_{0,97}\text{O}_6]$
90	Di + 30 He + 25 Ak + + 25 Ja . . . . .	6,04	3,75	0,62	6,91	$\text{Ca}_{0,79}\text{Na}_{0,14}\text{Mg}_{0,54}\text{Fe}_{0,34}^{2+}\text{Al}_{0,04}\text{Fe}_{0,15}^{3+}[\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{1,95}\text{O}_6]$

Der Fe<sup>3+</sup>-Einbau wird vom Al<sup>3+</sup> nicht beeinflusst (s. Abb. 6). Das  $\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{Kr}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{Schm}}}$ -Verhältnis ist bei den Proben mit viel Al<sup>3+</sup> ungefähr das gleiche wie bei der ohne Al<sup>3+</sup>.

Die enstatit- und hedenbergithaltigen Wirtskristalle nehmen etwas weniger Fe<sup>3+</sup> auf.



Die  $\text{Na}^+$ -Aufnahme.  $\text{Na}^+$  kann nicht allein in wesentlichen Mengen in das Pyroxengitter eingebaut werden (vgl. Kapitel C II). Einen Überblick über die  $\text{Na}^+$ -Aufnahme in Gegenwart von Al und  $\text{Fe}^{3+}$  gibt Abb. 7.

Abb. 6. Zusammenhang zwischen der  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration im Kristall und in der Schmelze. Die Proben enthalten verschiedene Mengen  $\text{AlO}_{1,5}$ . (Nähere Erläuterungen im Text)

#### Einbau von $\text{Na}^+$ in Gegenwart von $\text{Al}^{3+}$

Nr.	Schmelzmischung Gew.-%	Mol.-% $\text{NaO}_{0,5}$		$\frac{[\text{Na}]_{\text{Kr.}}}{[\text{Na}]_{\text{Schm.}}}$	Mol.-% $\text{AlO}_{1,5}$ Schmelze	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.			
4	Di + 10 Ja . . . .	2,66	1,10	0,41	2,66	$\text{Ca}_{0,88}\text{Na}_{0,04}\text{Mg}_{1,03}\text{Al}_{0,05}[\text{Al}_{0,01}\text{Si}_{1,99}\text{O}_6]$
5	Di + 30 Ja . . . .	7,89	1,38	0,18	7,89	$\text{Ca}_{0,85}\text{Na}_{0,06}\text{Mg}_{1,00}\text{Al}_{0,09}[\text{Al}_{0,03}\text{Si}_{1,97}\text{O}_6]$
3	Di + 50 Ja . . . .	12,9	1,69	0,13	12,9	$\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,07}\text{Mg}_{0,97}\text{Al}_{0,10}[\text{Al}_{0,03}\text{Si}_{1,97}\text{O}_6]$
64	Di + 15 $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 1 Ja	0,265	0,286	1,1	16,0	$\text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,01}\text{Mg}_{0,88}\text{Al}_{0,27}[\text{Al}_{0,26}\text{Si}_{1,74}\text{O}_6]$
62	Di + 15 $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 5 Ja	1,32	0,552	0,432	17,0	$\text{Ca}_{0,79}\text{Na}_{0,02}\text{Mg}_{0,91}\text{Al}_{0,28}[\text{Al}_{0,26}\text{Si}_{1,74}\text{O}_6]$
74	Di + 15 $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 20 Ja	5,23	0,761	0,15	20,8	$\text{Ca}_{0,82}\text{Na}_{0,03}\text{Mg}_{0,88}\text{Al}_{0,27}[\text{Al}_{0,24}\text{Si}_{1,76}\text{O}_6]$
91	Di + 10 $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 30 Ja	7,82	1,05	0,13	18,1	$\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,04}\text{Mg}_{0,87}\text{Al}_{0,23}[\text{Al}_{0,19}\text{Si}_{1,81}\text{O}_6]$
85	Di + 11 En + 30 Ja .	7,80	1,20	0,15	7,80	$\text{Ca}_{0,74}\text{Na}_{0,05}\text{Mg}_{1,15}\text{Al}_{0,06}[\text{Al}_{0,01}\text{Si}_{1,99}\text{O}_6]$
88	Di + 42 He + 30 Ja .	8,25	2,01	0,24	8,25	$\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,08}\text{Mg}_{0,80}\text{Fe}_{0,18}^{2+}\text{Al}_{0,08}[\text{Si}_{2,00}\text{O}_6]$

Der  $\text{Na}^+$ -Einbau in das Pyroxengitter ist bei Gegenwart von  $\text{Al}^{3+}$  gering.  $\text{Na}^+$  und  $\text{Al}^{3+}$  behindern sich beim Eintritt in das Gitter. Enstatithaltige Pyroxene (Nr. 85) nehmen etwas weniger  $\text{Na}^+$  auf, hedenbergithaltige (Nr. 88) etwas mehr als Diopsid.

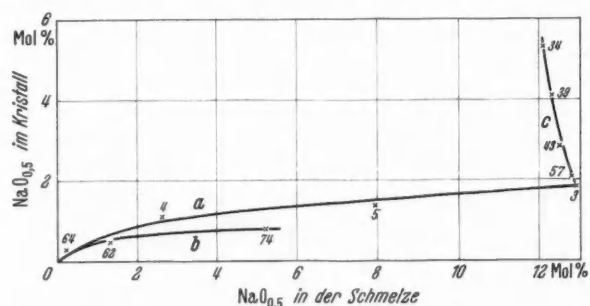


Abb. 7. Die Abhängigkeit des  $\text{Na}^+$ -Gehaltes im Kristall von dem in der Schmelze. Die Werte für die Schmelze sind aus der Zusammensetzung der Schmelzmischung errechnet (vgl. Kapitel C II). Kurve a: System Diopsid-Jadeit. Kurve b: (Diopsid + 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-Jadeit. Kurve c: Diopsid-Akmit-Jadeit

Da für das System Diopsid-Jadeit die Liquiduskurve bekannt ist (YODER 1950), so können in diesem Falle exaktere Angaben gemacht werden. Aus den schon in Kapitel C II diskutierten Abb. 1 u. 2 geht hervor, daß die  $\text{Na}^+$ -(Jadeit)-Aufnahme des Diopsids gering ist und etwas vom Na-Gehalt der Schmelze abhängt. Die wahre Grenzkonzentration liegt bei  $\sim 10\%$  Jadeit

Aus orientierenden Versuchen ergab sich, daß im System (Diopsid + 15  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-Jadeit (Abb. 2) die Liquiduskurve mehr parallel zur Kurve AB, der Liquiduskurve im System Diopsid-Jadeit, verläuft. Nimmt man im ungünstigsten Falle die

Kurve AC an, so liegen die mit ihrer Hilfe berechneten  $k_{Na}$ -Werte immer noch unter den Werten des Systems Diosid-Jadeit, d. h. die  $Na^+$ -Aufnahme in den Diopsidkristall ist um so geringer, je größer die  $Al^{3+}$ -

Konzentration ist (s. Abb. 7, Kurve a u. b).

Einbau von  $Na^+$  in Gegenwart von  $Fe^{3+}$

Im Rahmen einer vollständigen Mischbarkeit Diopsid-Akmit ist die  $Na^+$ -Aufnahme unbegrenzt.

Nr.	$k_{Na}$	Nr.	$k_{Na}$
62	0,05	3	0,11
64	0,08	4	0,11
74	0,09	5	0,12

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% $NaO_{0,5}$		Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.	
34	Di + 50 Ak . . . .	12,1	5,88	$Ca_{0,69}Na_{0,24}Mg_{0,78}Fe_{0,29}^{3+}[Fe_{0,05}^{3+}Si_{1,95}O_6]$
86	Di + 8 En + 50 Ak .	12,8	4,90	$Ca_{0,58}Na_{0,20}Mg_{1,00}Fe_{0,22}^{3+}[Fe_{0,02}^{3+}Si_{1,98}O_6]$
89	Di + 30 He + 50 Ak.	13,3	4,91	$Ca_{0,75}Na_{0,20}Mg_{0,54}Fe_{0,30}^{3+}[Fe_{0,01}^{3+}Si_{1,99}O_6]$

Enstatit- und hedenbergithaltige Wirtskristalle nehmen weniger  $Na^+$  aus der Schmelze auf.

Einbau von  $Na^+$  in Gegenwart von  $Fe^{3+}$  und  $Al^{3+}$

Nr.	Gew.-% Schmelzmischung	Mol.-% $NaO_{0,5}$		[Na] Kr.	[Na] Schm.	Mol.-% $AlO_{1,5}$ Schmelze	Mol.-% $FeO_{1,5}$ Schmelze	Formel des Mischkristalls
		Schm.	Krist.					
3	Di + 50 Ja . . . .	12,9	1,69	0,13	12,9	—	—	$Ca_{0,86}Na_{0,07}Mg_{0,97}Al_{0,10}[Al_{0,03}Si_{1,97}O_6]$
57	Di + 10 Ak + 40 Ja	12,8	2,65	0,20	10,5	2,28	—	$Ca_{0,83}Na_{0,10}Mg_{0,91}Al_{0,08}Fe_{0,08}^{3+}[Al_{0,06}Si_{1,94}O_6]$
43	Di + 25 Ak + 25 Ja	12,5	3,68	0,29	6,69	5,83	—	$Ca_{0,83}Na_{0,15}Mg_{0,87}Fe_{0,15}^{3+}[Al_{0,05}Si_{1,95}O_6]$
39	Di + 35 Ak + 15 Ja	12,4	4,51	0,36	4,06	8,36	—	$Ca_{0,77}Na_{0,18}Mg_{0,81}Fe_{0,21}^{3+}[Al_{0,04}Fe_{0,02}^{3+}Si_{1,94}O_6]$
87	Di + 8 En + 25 Ak	12,4	2,90	0,23	6,63	5,80	—	$Ca_{0,72}Na_{0,12}Mg_{1,01}Al_{0,01}Fe_{0,14}^{3+}[Al_{0,03}Si_{1,97}O_6]$
90	Di + 30 He + 25 Ak	13,0	3,48	0,27	6,91	6,04	—	$Ca_{0,70}Na_{0,14}Mg_{0,54}Fe_{0,34}^{3+}Al_{0,04}Fe_{0,15}^{3+}[Al_{0,05}Si_{1,95}O_6]$
	+ 25 Ja							

Bei Gegenwart von nur  $Al^{3+}$  ist die Aufnahme von  $Na^+$  beschränkt ( $\sim 2,5$  Mol.-%  $NaO_{0,5}$  entsprechend  $\sim 10$  Mol.-% Jadeit). Beim Ersatz des  $Al^{3+}$  durch  $Fe^{3+}$  steigt der  $Na^+$ -Gehalt der Kristalle steil an (vgl. Abb. 7, Kurve c).

Enstatit- und hedenbergithaltige Wirtskristalle nehmen bei Gegenwart von  $Fe^{3+}$  und  $Al^{3+}$  etwa gleich viel Na auf wie Diopsid.

Zusammenfassend kann man erkennen: Die scheinbare Grenzkonzentration im System Diopsid- $Al_2O_3$  liegt bei  $\sim 13$  Mol.-%  $AlO_{1,5}$ , im System Diopsid- $Fe_2O_3$  bei  $\sim 5$  Mol.-%  $FeO_{1,5}$ . Fügt man  $Na^+$  hinzu, so daß man zu den Systemen Diopsid-Jadeit bzw. Diopsid-Akmit kommt, so wird die Aufnahmefähigkeit des Diopsids für  $Fe_2O_3$  größer entsprechend einer vollständigen Mischbarkeit Diopsid-Akmit. Im System Diopsid-Jadeit dagegen ist die Mischbarkeit gering (Maximal 10% Jadeit).  $Al^{3+}$  wird nur bei einem kleinen Na/Al-Verhältnis in größeren Mengen in das Gitter eingebaut.

Die gleichen Verhältnisse scheinen für hedenbergithaltige Wirtskristalle zu gelten. Mg-reiche Wirtskristalle Diopsid-Enstatit dagegen zeigen für alle hier betrachteten Ionen eine kleinere Aufnahmefähigkeit, in Übereinstimmung mit Ergebnissen von BROWN (1957), die dieser an Pyroxenen der Skaergaardintrusion erhielt.

**2. Röntgenographische Untersuchungen.** Da die Analysen ergeben haben, daß  $Na^+$ ,  $Al^{3+}$  und  $Fe^{3+}$  in das Diopsidgitter eingetreten sind und im besonderen  $Al^{3+}$  und  $Fe^{3+}$  sich in



Si<sup>4+</sup>-Positionen befinden, wurden röntgenographische Untersuchungen vorgenommen. Es sollte versucht werden, die Einwirkung dieser Substituenden auf das Diopsidgitter an Hand der Zelldimensionen zu verfolgen.

Schon KUNO (1955) hat die Gitterkonstanten für einige Augite angegeben. Der Autor stellte eine gesetzmäßige Abhängigkeit der Gitterdimensionen vom Ca:Mg:Fe<sup>2+</sup>-Verhältnis und vom Al<sup>3+</sup>-Gehalt fest. Durch Al<sup>3+</sup> im Augitgitter wird  $c_0$  größer und  $b_0$  kleiner.  $a_0$  und  $\beta$  scheinen von Al-Gehalten < 4,92 Gew.-% nicht beeinflusst zu werden.

ZWAAN (1954) untersuchte die relativen Abstände bestimmter Linien von Pyroxen-Pulveraufnahmen in Abhängigkeit vom Ca:Mg:Fe<sup>2+</sup>-Verhältnis. Er gibt ferner die  $\Theta$ -,  $d$ -Werte und die Indizierung einiger Pulveraufnahmen von Klinopyroxenen an. Während die von KUNO (1955) angegebenen Gitterkonstanten weitgehend mit den von LINDEMANN (1960) angegebenen Werten übereinstimmen, weicht die Indizierung von ZWAAN erheblich davon ab. Da die Werte von LINDEMANN auf Grund von Drehkristall- und Weissenberg-Böhm-Aufnahmen berechnet wurden, während ZWAAN sich offensichtlich nur auf Pulveraufnahmen stützt, wurde die Indizierung von Lindemann als Grundlage übernommen. Indizierte Pulveraufnahmen von Diopsid gibt ferner noch YODER (1950) an. In der Arbeit über Mischkristalle Diopsid-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SEGNIT 1953) finden sich keine röntgenographischen Daten, sondern es wird lediglich ein Abnehmen der Zelldimensionen bei Al<sup>3+</sup>-haltigen Diopsiden erwähnt. Die Fe<sup>3+</sup>-haltigen sollen keine Abweichung vom Diopsid-Diagramm zeigen. NORTON und CLAVAN (1959) stellten überzählige Linien bei einigen Klinopyroxenen fest und schlossen darauf auf „strukturelle“ Änderungen (Bildung von Doppelketten).

Von sämtlichen in der Tabelle 8 aufgeführten Proben wurden Pulveraufnahmen hergestellt. Nach der Klassifizierung von ZWAAN gehören alle (bis auf Nr. 80h) zur Diopsid-Gruppe. Die einzelnen Linien sind jedoch mehr oder weniger

nach Lage und Intensität gegenüber dem reinen Diopsid verschoben.

Tabelle 2 (Erläuterung s. Text)

	$\Delta \Theta$ (750) bis (660)	$\Theta$ FeK $\alpha$ (750)
Diopsid (Zillertal), LINDEMANN (1960).	0,7	64,7
Diopsid (Zillertal), ZWAAN (1954) . .	1,02	65,24
Synthetischer Diopsid Nr. 1 . . . .	1,07	65,30

Aus den Pulverdiagrammen der Probe 1 (synthetischer Diopsid), 34, 39, 46, 53, 60 wurden die Gitterkonstanten berechnet. Ein Vergleich der  $\Theta$ -Werte (Ta-

belle 2) zeigt, daß die Werte der als (750) indizierten Linie, insbesondere aber die Abstände zwischen den Linien (660) und (750), schon beim reinen Diopsid nicht mit den Werten von LINDEMANN sowie WARREN und BRAGG (1928) übereinstimmen, die diese aus Drehkristallaufnahmen erhielten. Dabei sollte aber wegen der ähnlichen Indizes der Abstand zwischen (660) und (750) bei den Änderungen der Gitterkonstanten, wie sie im Bereich der Augite auftreten, praktisch konstant bleiben. Diese Konstanz wurde auch bei allen unseren Diopsidaufnahmen und auch von ZWAAN an mehreren Diagrammen von natürlichem Diopsid bzw. Augit beobachtet. Die Abweichung kann also nicht auf dem Unterschied zwischen synthetischem und natürlichem Material beruhen.

Berücksichtigt man die Linie (750) nicht, so erhält man Gitterkonstanten, die mit den Werten von LINDEMANN und KUNO übereinstimmen (vgl. Tabelle 3). Eventuell stellt die in den Pulverdiagrammen als (750) indizierte Linie eine Überlagerung mehrerer hkl-Linien dar.

Die in der Tabelle 3 aufgeführten Gitterkonstanten wurden aus den Linien (660), (281) sowie (004), (002), (060), (080), (600), (800), (510), (730), (260), (150), (330), (220), (310), (062), (024), (021), (153), (513), (622) berechnet.



Tabelle 3. Die Gitterkonstanten einiger Pyroxene

	$a_0$	$b_0$	$c_0$	$\beta$
Diopsid (St. Lawrence Co.), KUNO (1955)	9,750	8,930	5,249	74° 10'
Diopsid (Zillertal), LINDEMANN (1960)	9,739	8,921	5,247	74° 10'
Salit (Wadaki) 4,49 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ KUNO (1955)	9,742	8,901	5,268	73° 55'
Nr. 1 (synthetischer Diopsid)	9,730	8,900	5,247	74° 10'
Nr. 46 (5 % $\text{Fe}^{3+}$ )		wie Probe 1		
Nr. 60 (6 % $\text{Fe}^{3+}$ + 15 % $\text{Al}^{3+}$ )	9,72	8,85	5,21	73° 40'
Nr. 53 (13 % $\text{Al}^{3+}$ )		wie Probe 60		
Nr. 34 (8,3 % $\text{Fe}^{3+}$ + 5,9 % $\text{Na}^+$ )	9,72	8,87	5,25	73° 58'
Nr. 39 (6,0 % $\text{Fe}^{3+}$ + 4,7 % $\text{Na}^+$ )	9,72	8,88	5,25	74° 0'
Akmit (Grönland), LINDEMANN (1960)	9,651	8,788	5,259	73° 1'
Jadeit (Tibet), LINDEMANN (1960)	9,474	8,577	5,238	72° 29'

Aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, daß der Einbau von 5 Mol-%  $\text{FeO}_{1,5}$  (Probe 46), und zwar je 2,5 Mol-% in Y- und Z-Position, in das Diopsidgitter keine Veränderung der Gitterkonstanten bewirkt. Werden jedoch 13 Mol-%  $\text{AlO}_{1,5}$  aufgenommen (Probe 53), so wird die Elementarzelle kleiner. Auch hier bewirkt ein Zusatz von 6 Mol-%  $\text{FeO}_{1,5}$  keine Veränderung (Probe 60), obwohl anzunehmen ist, daß das  $\text{Fe}^{3+}$  in dieser Probe nur in Y-Position sich befindet. Probe 34, die 8,4 Mol-%  $\text{FeO}_{1,5}$  (auch vorwiegend in Y-Position) zusammen mit 5,9 Mol-%  $\text{NaO}_{0,5}$  in X-Position enthält, zeigt dagegen eine deutliche Variation der Gitterkonstanten, und zwar etwa so, daß die Gitterdimensionen vom Diopsid zum Akmit hin sich linear verändern. Auch die Debye-Aufnahme der Probe 39 mit 6 Mol-%  $\text{FeO}_{1,5}$  und 4,66 Mol-%  $\text{NaO}_{0,5}$  (und 1 Mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zeigt noch eine deutliche Abweichung von der Aufnahme Nr. 1.

Es muß also bis zur eingehenden strukturellen Untersuchung die Frage offenbleiben, warum das kleine  $\text{Al}^{3+}$ -Ion eine stärkere Auswirkung auf das Diopsidgitter zeigt als das große  $\text{Fe}^{3+}$ .

In Übereinstimmung mit KUNO (1955) und BROWN (1960) wurde bei  $\text{Al}^{3+}$ -haltigen Proben (53 und 60) eine starke Verkürzung von  $b_0$  beobachtet, während  $a_0$  und  $\beta$  praktisch konstant bleiben. In unseren stark  $\text{Al}^{3+}$ -haltigen Proben wird  $c_0$  jedoch ebenfalls kleiner, während KUNO in seinen Proben (maximal ~5 Gew.-%  $\text{AlO}_{1,5}$ ) eine Vergrößerung von  $c_0$  feststellte. Möglicherweise liegt hier ein ähnlicher Effekt vor wie bei den von KUNO sowie LINDEMANN untersuchten rhombischen Pyroxenen, bei denen höhere  $\text{Al}^{3+}$ -Gehalte eine Knickung der Tetraederketten hervorrufen. Es sollte dann aber  $a_0$  oder  $b_0$  größer werden, was nicht der Fall ist. Eventuell überlagern sich hier die Effekte in ihren Auswirkungen auf die  $a_0$ - oder  $b_0$ -Werte.

Die Theorie, daß  $\text{Al}^{3+}$  in Z-Position „substrukturelle“ Veränderungen hervorruft (NORTON und CLAVAN 1959), kann durch unsere Versuche nicht unterstützt werden. In den Proben 53, 62, 64, 74 und auch 60, in denen sich bis 10 Mol-%  $\text{AlO}_{1,5}$  in Z-Position befinden, zeigen sich keine der überzähligen Linien in den Debye-Aufnahmen, aus deren Auftreten NORTON und CLAVAN auf „substrukturelle“ Änderungen (Bildung von Doppelketten) schlossen.

Aus diesen wenigen Untersuchungen können noch keine quantitativen Zusammenhänge zwischen der Menge des zugemischten Elementes, seiner Position im Diopsidgitter und den Gitterkonstanten abgeleitet werden. Die Ergebnisse in bezug auf die Wirkung von  $\text{Al}^{3+}$  im Pyroxengitter auf die Gitterkonstanten

bestätigen jedoch weitgehend die Vermutungen von BROWN (1960). Einen Überblick gibt Tabelle 4.

**3. Optische Untersuchungen.** Die Untersuchungsmethoden sind in Kapitel B beschrieben worden. Die optischen Meßergebnisse sind in Tabelle 9 Anhang und Abb. 8 und 9 zusammengestellt. Aus ihnen ergibt sich:

Die Doppelbrechung des Diopsids ist vom  $Al^{3+}$ -Gehalt, der sich zu gleichen Teilen in Y- und Z-Position befindet, unabhängig. Die geringere Doppelbrechung

Tabelle 4. Der Einbau von Na,  $Fe^{3+}$  und Al in das Diopsidgitter und die Veränderung der Gitterkonstanten

Mol.-% Oxyde	Element	Position	$a^0$	$b^0$	$c^0$	$\beta_0$
13	Al	Y + Z	-0,01	-0,05	-0,04	-30'
5	$Fe^{3+}$	Y + Z	0	0	0	0
8	$Fe^{3+}$	X + Y	0,01	0,03	0	-12'
6	Na					

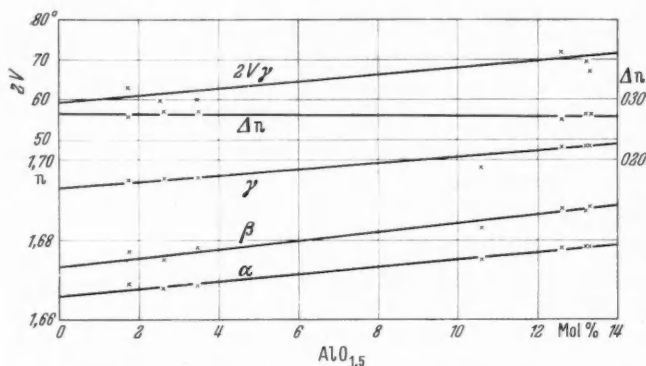


Abb. 8. Die optischen Daten im System Diopsid- $Al_2O_3$ . Die Proben enthalten teilweise noch etwas  $Na^+$

Akmit in den Diopsid ein (Nr. 34, aber auch 39, 43 und 57), so wird die Doppelbrechung wieder erhöht, erreicht aber nicht den Wert von Nr. 46.

Die Doppelbrechung ist also vom  $Al^{3+}$ -Gehalt fast völlig unabhängig.  $Fe^{3+}$  hat, je nachdem es sich nur in Y- oder in Y- und Z-Position zusammen mit  $Al^{3+}$  oder  $Na^+$  befindet, unterschiedliche Auswirkung auf die Doppelbrechung.

Diese Daten stehen zum Teil im Widerspruch zu den Ergebnissen von SEGNET (1953) und NORTON und CLAVAN (1959), deren Werte jedoch auch untereinander nicht übereinstimmen. SEGNET gibt allerdings nur die Zusammensetzung der Schmelzen an, in der Annahme, daß die daraus entstandenen Kristalle alle gleiche Zusammensetzung hätten. Dieses ist nach unseren Analysen aber nicht der Fall. Außerdem gibt SEGNET nicht an, für welche Wellenlänge die optischen Daten bestimmt wurden, was bei der sehr starken Dispersion unbedingt notwendig ist. Die von NORTON und CLAVAN angegebene Abhängigkeit der Doppelbrechung vom  $Al^{3+}$ -Gehalt konnte nicht bestätigt werden. Extrapoliert man ihre Werte, so würden für unsere Proben abnorme Werte der Doppelbrechung resultieren. Die Fehler scheinen durch den nicht beachteten beträchtlichen  $Fe^{3+}$ -Gehalt der von NORTON und CLAVAN untersuchten Proben herzurühren, der sich in etwa gleicher Weise ändert wie der  $Al^{3+}$ -Gehalt.

Die Mg-reichen Proben 80d und 85–87 zeigen eine geringere Doppelbrechung entsprechend den bekannten Diagrammen der optischen Konstanten im System

der Proben 3, 4, 5, 62, 64, 74, 91 und 53 gegenüber dem reinen Diopsid rührt daher, daß in diesen Proben nicht reiner Diopsid als Wirtskristall vorliegt, sondern ein Mg-reicheres Glied. Der Na-Einfluß kann in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden.  $Fe^{3+}$  in Y- und Z-Position dagegen erhöht die Doppelbrechung (Nr. 44, 46). Treten  $Fe^{3+}$  und  $Al^{3+}$  gemeinsam in das Gitter ein, so sinkt die Doppelbrechung wieder (Nr. 60), obwohl der  $Fe^{3+}$ -Gehalt in Nr. 60 größer ist als in Nr. 46. Tritt  $Fe^{3+}$  zusammen mit  $Na^+$  als

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  (WINCHELL 1931). Die  $\text{Fe}^{2+}$ -haltige Probe 88 entspricht dem Diopsid.

Die Lichtbrechung steigt mit dem  $\text{Al}^{3+}$ -Gehalt geringfügig an (Abb. 8). Man beachte den Unterschied zum System Omphacit-Jadeit (TRÖGER 1952); dort nehmen mit steigenden  $\text{Al}^{3+}$ -Konzentrationen die  $n$ -Werte ab.

$\text{Fe}^{3+}$  erhöht dagegen  $n$  in viel stärkerem Maße (Abb. 9), und zwar sowohl in den Proben, in denen  $\text{Fe}^{3+}$  allein vorliegt (Nr. 46) als auch neben  $\text{Na}^+$  und  $\text{Al}^{3+}$  (34, 43, 57, 60). Die Brechzahlen der Proben 34, 39, 43, 57, die eine Mischkristallreihe Akmit-Diopsid darstellen, wenn man ihren  $\text{Al}^{3+}$ -Gehalt vernachlässigt, liegen bei etwas niedrigeren Werten als nach dem

Tabelle 5. Die Abhängigkeit von Doppelbrechung, Brechzahl und Dispersion von dem Diopsid zugemischten Ionen. Alle Werte zunehmend

Element	Einfluß auf		Dispersion
	Doppelbrechung	Brechzahl	
Al	gering	gering	sehr schwach
$\text{Fe}^{3+}$	stark	sehr stark	stark
$\text{Fe}^{3+}$ } Na }	mittel	mittel	stark
Al			
$\text{Fe}^{3+}$ }	schwach	sehr stark	stark
$\text{Fe}^{3+}$			
$\text{Fe}^{3+}$ }	n. b.	sehr stark	stark
$\text{Fe}^{2+}$			
$\text{Fe}^{2+}$	gering	schwach bis mittel	sehr schwach

Diagramm Augit-Akmit nach TRÖGER (1952) zu erwarten wäre. Die entsprechenden Proben ohne  $\text{Na}^+$ -Gehalt (Nr. 46 und 60) liegen in der Brechzahl höher.

Diese Zusammenhänge müßten noch durch weitere Proben unterbaut werden. Die Proben 80d, 85, 86 und 87 folgen der Mischreihe Diopsid-Klinoenstatit und haben kleinere Brechzahlen als die entsprechenden diopsidischen Proben, die  $\text{Fe}^{2+}$ -haltigen (Nr. 88, 89, 90) dagegen weisen höhere auf.

**Dispersion.** Die  $\text{Fe}^{3+}$ -haltigen Proben zeigen eine sehr starke geneigte Dispersion.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Na}^+$  im Pyroxengitter bewirken dagegen keine nennenswerte Dispersion. Die Dispersion in natürlichen Augiten ist also hauptsächlich auf  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  zurückzuführen.

Einen Überblick über die optischen Konstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, ausgehend von den Werten des Diopsids, zeigt die Tabelle 5.

**Farbe und Pleochroismus.** Die eisenhaltigen Proben zeigen charakteristische Farben ja nach Oxydationsgrad und Position des Eisens im Gitter. Ferner rufen Wechselwirkungen des Eisens mit anderen Ionen Farbänderungen hervor. Die Proben mit nur 3-wertigem Eisen in Y- und Z-Position (Nr. 44, 46 und 80) erscheinen in Dünnschliffdicke sattbraun mit einem ganz schwachen Pleochroismus nach grüngelb. Dieser Pleochroismus ist wahrscheinlich auf geringe Mengen

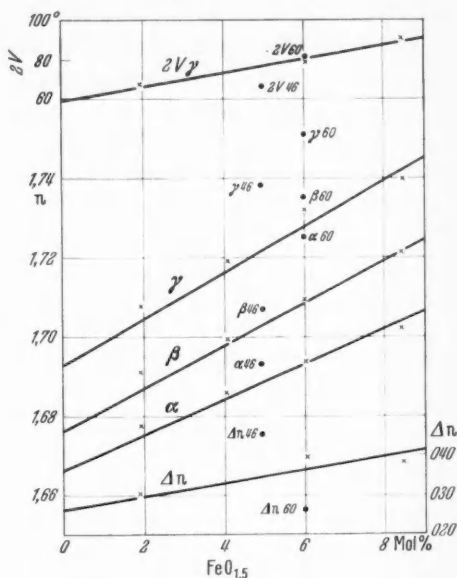


Abb. 9. Die optischen Daten im System Diopsid-Akmit. Die einzelnen Proben enthalten jedoch noch  $\text{AlO}_{1,5}$  und überschüssiges  $\text{FeO}_{1,5}$ . Die Daten der  $\text{Na}^+$ -freien Proben 46 und 60 sind als Punkt eingetragen

$\text{Fe}^{2+}$  zurückzuführen (vgl. K. H. SCHÜLLER 1958), die durch Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  entstanden sind. Proben, die  $\text{Fe}^{3+}$  in Y-Position zusammen mit  $\text{Na}^+$  (Nr. 34, 39, 43, 57) enthalten, sind makroskopisch je nach Eisengehalt verschieden stark braun gefärbt und zeigen einen schwachen Pleochroismus braun bis gelbgrün etwa wie die Proben 44, 46 und 80. Dabei wird die Farbe der Kristalle mit abnehmendem Eisen- und steigendem Aluminiumgehalt zunehmend grüngelb und weniger braun.

In der Probe 60 liegt wahrscheinlich  $\text{Fe}^{3+}$  in Y- und  $\text{Al}^{3+}$  in Y- und Z-Position vor (Kapitel D). Der Pleochroismus ist nur sehr schwach, die Farbe im Dünnschliff schwach gelbgrün, obwohl diese Kristalle mehr  $\text{Fe}^{3+}$  enthalten als die stark braunen Proben 44 und 46. Makroskopisch zeigt die Probe auch eine grünliche Farbe. Durch die Wechselwirkung zwischen  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  tritt also eine völlige Farbverschiebung ein. Die Proben 89 und 90, die  $\text{Fe}^{2+}$  neben  $\text{Fe}^{3+}$  enthalten, sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von K. H. SCHÜLLER (1958) stark pleochroitisch braun-grün.

Die Probe mit nur zwewertigem Eisen (Nr. 88) ist im Dünnschliff farblos bis ganz schwach grün ohne erkennbaren Pleochroismus, makroskopisch jedoch grün gefärbt. In der Tabelle 6 sind die Farbverhältnisse übersichtlich dargestellt.

Tabelle 6. Die Farbe diopsidischer Pyroxene in Abhängigkeit von zugemischten Ionen

Nr.	Ion	Position	Makro- skopische Farbe	Stärke des Pleochroismus	Farbe im Dünnschliff	Absorption in Dünnschliff- dicke
44, 46, 80	$\text{Fe}^{3+}$	Y + Z	braun	schwach	gelbbraun — grünlich gelb-braun	stark
34	$\text{Fe}^{3+}$ $\text{Na}^+$	Y X	} braun	schwach	gelbbraun — grünlich gelb-braun	stark
60	$\text{Fe}^{3+}$ $\text{Al}^{3+}$	Y Y + Z				
88	$\text{Fe}^{2+}$	Y	grün	—	farblos	—
89, 90	$\text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}$ $\text{Na}^+$	Y Y X	} braun	stark	braun-grün	mittel

## D. Der Einbau von $\text{Fe}^{3+}$ in $\text{Si}^{4+}$ -Positionen

### I. Literaturübersicht

Obwohl schon FAUST (1936) und später auch ROSENQUIST (1951) den Ersatz von  $\text{Si}^{4+}$  in Feldspäten durch  $\text{Fe}^{3+}$  nachgewiesen hatten, wurde jedoch diese Möglichkeit für Pyroxene von verschiedenen Autoren wie BARTH (1931a), DIXON und KENNEDY (1933), MUIR (1951) sowie auch HESS (1949) nicht in Betracht gezogen. Durch synthetische Untersuchungen zeigte SEGNET (1953), daß Diopsid beträchtliche Mengen, und zwar 8 Gew.-%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in sein Kristallgitter aufzunehmen vermag. Dabei muß die Hälfte der aufgenommenen  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen wegen des Ladungsgleichgewichtes in  $\text{Si}^{4+}$ -Positionen eingetreten sein. Ohne Kenntnis der Arbeit von SEGNET hat KUNO (1955) von natürlichen Pyroxenen mit  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{Si}^{4+}$ -Positionen berichtet. KUNO nimmt jedoch dabei an, daß bei hoher Temperatur  $\text{Fe}^{3+}$ -O,  $\text{Al}^{3+}$ -O,  $\text{Ti}^{4+}$ -O und  $\text{Si}^{4+}$ -O Tetraeder in der Schmelze vorliegen. Bei Abkühlung sollen sich  $(\text{Fe}^{3+}-\text{Si}^{4+})$   $\text{O}^{2-}$ -Ketten bilden, in denen jedoch bei weiterer Abkühlung die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen gegen  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  ausgetauscht werden. Wird

abgeschreckt, so sollen die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen dem Gleichgewicht entkommen und in den  $\text{SiO}_3^{2-}$ -Ketten verbleiben.

Gegen solche  $(\text{Fe}^{3+}-\text{Si}^{4+}) \text{O}_3$ -Ketten sprechen allerdings strukturelle Gründe. LINDEMANN (1960) hat einige Pyroxenstrukturen sehr genau untersucht. Danach treten die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder nur zu Ketten der cis-trans-Form zusammen. Unter dieser Voraussetzung und unter Beachtung der Tetraederabstände müßten die wesentlich größeren  $\text{Fe}^{3+}$ -Atome ( $r \text{Fe}^{3+} = 0,64 \text{ \AA}$ ,  $r \text{Si}^{4+} = 0,42 \text{ \AA}$ ) entweder zu einer anderen Anordnung der Ketten (etwa cis-cis-Form wie bei Germanaten) führen oder zumindest die Zelldimensionen sich stark verändern.

Da SEGNET in seiner Arbeit keine röntgenographische Daten angibt, wurde versucht, einige der hier noch offenen Fragen zu klären.

## II. Diskussion der Versuchsergebnisse

Aus der Tabelle 8 (Probe 44 und 46) ist zu entnehmen, daß die scheinbare Maximalkonzentration (vgl. Kapitel C II) für  $\text{FeO}_{1,5}$  in Diopsid bei  $\sim 5,0$  Mol-% liegt, d. h., daß 2,5 Mol-%  $\text{Fe}^{3+}$  sich in  $\text{Si}^{4+}$ -Position befinden und also jedes 20. Si-Atom durch  $\text{Fe}^{3+}$  ersetzt ist (über die Berechnungsmethode vgl. Kapitel B).

Die Kristalle der Proben 44 und 46 sind klar, störungsfrei, gelbbraun gefärbt und zeigen nur geringen Pleochroismus. Sie enthalten daher auch — vgl. K. H. SCHÜLLER (1958) — kein oder wenig  $\text{Fe}^{2+}$ , das etwa durch Zersetzung durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entstanden sein könnte. Sie zeigen ferner eine sehr starke Auslöschungsdispersion (vgl. Kapitel C III 3), und zwar in einer Stärke, wie sie unter den Pyroxenen wohl nur bei Titanaugiten und Akmit bisher beobachtet wurden.

Die Schmelzproben wurden langsam ( $40^\circ \text{C}/24 \text{ Std}$ ) abgekühlt, und zwar bis zur vollständigen Kristallisation, d. h. es liegen nur kristalline Pyroxenphase und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vor. Der Schmelzpunkt wurde an isolierten reinen Kristallkörnern zu  $1290-1300^\circ \text{C}$  bestimmt. Bei der genannten Abkühlungsgeschwindigkeit tritt also noch kein Ersatz der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen im Tetraeder durch  $\text{Si}^{4+}$  nach der Theorie von KUNO ein.

Das Debye-Diagramm (vgl. Kapitel C III 2) ist sowohl nach Lage wie Intensität der Linien mit dem des Diopsids identisch. Es kann damit die Aussage von SEGNET (1953) bestätigt werden, daß die eisenreichen Diopside keine Änderung der Zelldimensionen zeigen.

Das Bestreben des  $\text{Al}^{3+}$ , vorwiegend in Z- und des  $\text{Fe}^{3+}$ , vorwiegend in Y-Position zu gehen, wird an der Probe 60 sichtbar. Die Grenze der Mischbarkeit liegt — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von SEGNET (1953) — im System Diopsid- $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei etwa 13 Mol-% und im System Diopsid- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei etwa 5 Mol-%. Schmilzt man beide Oxyde mit Diopsid zusammen (Probe 60), so werden obige Grenzkonzentrationen nicht erniedrigt, sondern noch erhöht. Es ist anzunehmen, daß in der Probe 60 das  $\text{Fe}^{3+}$  nur in Y-Position eintritt und die gleiche Menge  $\text{Al}^{3+}$  sich in Z-Position befindet. Der Überschuß an  $\text{Al}^{3+}$  verteilt sich dann wieder auf beide Positionen. Der endgültige Beweis für diese Verteilung von  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  im Gitter kann allerdings nur durch röntgenographische Untersuchungen erbracht werden.

Unter dieser Voraussetzung beträgt also die scheinbare Grenzkonzentration des  $\text{Al}^{3+}$   $\sim 6,5$  Mol-%, die des  $\text{Fe}^{3+}$  in Z-Position  $\sim 2,5$  Mol-%, während dem Einbau von  $\text{Fe}^{3+}$  in Y-Position keine und  $\text{Al}^{3+}$  in Z-Position eine größere, noch unbekannte Grenze gesetzt ist.



## E. Das Problem der Mischungslücke zwischen Pigeoniten und Augiten sowie die synthetische Darstellung von rhombischem Enstatit

### I. Literaturübersicht

Aus Untersuchungen an natürlichen Gesteinen haben mehrere Autoren, wie ASKLUND (1925), HESS (1941), EDWARDS (1942) und POLDERVAART und HESS (1951), eine Mischungslücke zwischen Augiten und Pigeoniten gefolgert. Andere Autoren fanden jedoch sog. subcalcische Pyroxene, die ihrer Zusammensetzung nach in der Mischungslücke liegen und folgerten eine vollständige Mischbarkeit (BARTH 1931b, MACDONALD 1944, BENSON 1944, KUNO 1950 und 1955). Synthetische Untersuchungen von BOWEN (1914), BOWEN, SCHAIRER und POSNJAK (1933) ergaben bei hohen Temperaturen eine vollständige Mischkristallreihe mit Ausnahme in der Nähe von Ferrosilit. BARTH (1951) und ATLAS (1952) folgerten eine Mischungslücke im Bereich unter der Soliduskurve mit der Maximaltemperatur 1380° für Diopsid-Enstatit und 950° für Hedenbergit-Ferrosilit.

Nach KUNO (1955) liegt normalerweise die Kristallisationstemperatur basaltischer Laven zwischen 1200 und 1000° C (Kurve AB in Abb. 10). Die Temperatur der Laven liegt also vorwiegend unter derjenigen des Maximums der Mischungslücke, und es kommt zur Ausbildung zweier Klinopyroxenphasen.

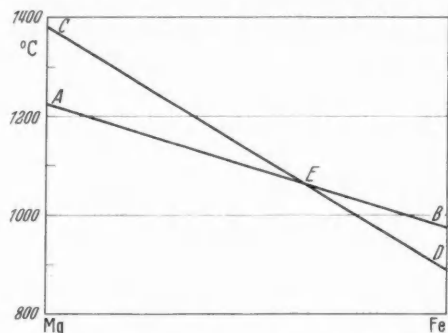


Abb. 10. Nach KUNO (1955). (Nähere Erläuterungen im Text)

Durch den Einbau von  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{Si}^{4+}$ -Positionen soll jedoch nach KUNO das Temperaturmaximum der Mischungslücke — also CD in Abb. 10 — gesenkt und so die Ausbildung einer durchgehenden Reihe von Mischkristallen ermöglicht werden. LINDEMANN (1960) bestimmte für Diopsid und Augite die Raumgruppe  $\text{C}_{2h}^6$ , für Klinoenstatit und Pigeonite die Raumgruppe  $\text{C}_{2h}^5$ . Damit ist der strukturelle Grund für die vermutete Mischungslücke gegeben.

### II. Versuchsergebnisse

Zur Untersuchung der Frage, ob die subcalcischen Pyroxene bei Gegenwart von  $\text{Fe}^{3+}$  entstehen, wurden die Proben 80 und 92 angesetzt. Aus beiden Proben kristallisierten — neben Forsterit bzw. Olivin — 2 Phasen aus, die wegen ihres verschiedenen  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehaltes leicht zu unterscheiden waren. Die  $\text{Fe}^{3+}$ -reiche, bei Probe 80 braungefärbte Phase 80d erwies sich als monokliner  $\text{Ca}^{2+}$ -reicher Enstatit-Diopsid, die zweite Phase als Ca- und  $\text{Fe}^{3+}$ -armer rhombischer Enstatit. In der Probe 92 gelang es nicht, beide Fraktionen völlig rein zu erhalten. Die Ca-Analysen weisen aber trotzdem deutliche Unterschiede auf.

Die Ausscheidungstemperaturen dieser Proben liegen unterhalb 1300° C. Dieser Befund steht im Gegensatz zur Theorie von KUNO, wonach der  $\text{Fe}^{3+}$ -Zusatz eine Senkung der Maximaltemperatur der Mischungslücke, in der Abb. 10 also der Kurve CD bewirken soll. Wenn das so wäre, müßten in unseren Proben erst recht Mischkristalle auftreten, da die von BOWEN (1914) bestimmte Solidus-



kurve noch weiter über dem Maximum der Mischungslücke liegen würde. Es zeigt sich aber, daß im Gegenteil der Kristallisationspunkt der Schmelzen, also AB, durch den  $\text{Fe}^{3+}$ -Zusatz stark herabgesetzt wird, die Soliduskurve also die Mischungslücke schneidet. Dadurch wird die Ausbildung der beiden Phasen erst recht ermöglicht. Auch im Bereich der  $\text{Fe}^{2+}$ -haltigen Schmelzen scheiden sich 2 Phasen aus, wie die Schmelze 92 zeigt. Die Theorie von KUNO wurde auch von BROWN (1957) aus anderen Gründen abgelehnt.

In der Probe 80 finden sich folgende Phasen: Forsterit, rhombischer Enstatit (80h), monokliner Enstatit-Diopsid (80d) und ein undurchsichtiges Eisenoxyd. Der rhombische *Enstatit* kommt vorwiegend in großen, gut kristallisierten farblosen Kristallen vor. Er hat sich also direkt aus der Schmelze abgeschieden und ist kein Umwandlungsprodukt aus Klinoenstatit. In den Zwickeln und Zwischenräumen tritt der gelbbraun gefärbte monokline Diopsid-Enstatit auf, dessen Kristalle meist kleiner ausgebildet sind. Die kleinen, runden Forsteritkristalle sind sowohl in die rhombische, wie in die monokline Phase eingeschlossen, das Eisenoxyd jedoch nur in die monokline Phase. Daraus läßt sich die Kristallisationsfolge Forsterit, rhombischer Enstatit, monokliner Enstatit-Diopsid und Eisenoxyd rekonstruieren. Rhombische und monokline Phase sind also zumindest zum überwiegenden Teil nicht zur gleichen Zeit ausgeschieden, sondern nacheinander. In weiteren Untersuchungen müßte das diesen Ergebnissen entsprechende Phasendiagramm bestimmt werden.

In der Literatur finden sich über die Bildungsbedingungen von rhombischem Enstatit die widersprechendsten Angaben. Einzelheiten darüber entnehme man der Arbeit von LINDEMANN (1960). Aus dieser Veröffentlichung geht hervor, daß es bisher noch nicht gelungen ist, reinen rhombischen Enstatit aus Schmelzflüssen synthetisch herzustellen. LINDEMANN synthetisierte einen germaniumhaltigen Enstatit aus der Schmelze, in dem  $\text{Ge}^{4+}$  an Stelle des  $\text{Si}^{4+}$  in das Gitter eingebaut ist.

Die Umwandlungstemperatur des Enstatits in Klinoenstatit [1250° nach LINDEMANN und 1260° nach FOSTER (1951)] liegt über den Kristallisationstemperaturen der Magmen, so daß es erklärlich ist, daß in der Natur fast kein Klinoenstatit, sondern vorwiegend rhombischer Enstatit gefunden wurde, während aus reinen synthetischen Schmelzen nur Klinoenstatit erhalten wurde. Durch Zusätze, die die Schmelztemperatur senken ( $\text{GeO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Experiment,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  usw. in den natürlichen Laven), wird die Ausscheidungstemperatur unter den Umwandlungspunkt Enstatit-Klinoenstatit gedrückt. Dabei ist die Umwandlungstemperatur nach BROWN (1957) selbst wieder eine Funktion der chemischen Zusammensetzung. Außerdem wird wahrscheinlich durch den Einbau von  $\text{Ge}^{4+}$  das Enstatitgitter stabilisiert (LINDEMANN 1960). Das gleiche gilt für die Aufnahme von  $\text{Fe}^{3+}$ .

Tabelle 7 (Erläuterung s. Text)

Nr.	Mol.-%			
	CaO	MgO	FeO	$\text{FeO}_{1,5}$
80d	15,3	42,6	—	4,16
80h	2,91	45,8	—	2,33
92d	17,4	n. b.	6,0	n. b.
92h	6,17	n. b.	6,0	n. b.

## F. Einige geochemische und petrographische Schlußfolgerungen

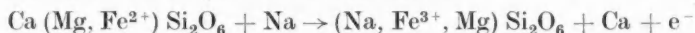
Zu Beginn einer Übertragung experimentell gewonnener Ergebnisse auf die Verhältnisse in der Natur müssen zuerst genau die Grenzen der Aussagefähigkeit und der Vergleichsmöglichkeiten abgesteckt werden.

Als erstes liegen die Kristallisationstemperaturen der in dieser Arbeit untersuchten Schmelzen im allgemeinen höher als die Temperaturen der Magmen. Bei Vergleichen muß also noch der nicht bekannte Temperaturkoeffizient der Mischkristallbildung beachtet werden.

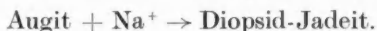
Der Einfluß anderer nicht berücksichtigter Ionen muß eventuell einkalkuliert werden. Wie in Kapitel C III gezeigt wurde, können schon geringe Mengen bestimmter Ionen eine wesentliche Verschiebung in der Zusammensetzung der Mischkristalle mit sich bringen (vgl. z. B. die gegenseitige Beeinflussung von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Al}^{3+}$  bei der Mischkristallbildung). Der Einfluß der Flußmittel wie  $\text{H}_2\text{O}$  in den natürlichen Laven darf nicht vernachlässigt werden. Ferner spielt noch die Abkühlungsgeschwindigkeit und der Grad der Gleichgewichtseinstellung eventuell eine große Rolle.

Nach NIGGLI (1943) und DE ROEVER (1955) treten Omphacit und Jadeit nur in metamorphen Gesteinen auf. Die im Kapitel C gewonnenen Ergebnisse über die Mischkristallbildung zwischen Diopsid und Jadeit unterstützen diese Feststellung. Unter den normalen Bedingungen der vulkanischen Gesteinsbildung nimmt Diopsid nur bis etwa 10 Mol.-% Jadeit in sein Gitter auf. Zwar wird ein Überschuß von  $\text{Al}^{3+}$  unter Bildung von Augit (Augit =  $\text{Al}^{3+}$ -haltiger Diopsid) in das Gitter aufgenommen, jedoch bleibt der Gehalt an „Jadeitmolekülen“ konstant gering. Bei Abwesenheit von  $\text{Fe}^{3+}$  wird der Wert von 2,5 Mol.-%  $\text{NaO}_{0,5}$  (entspricht 10 Mol.-% Jadeit) nicht erreicht. Bei der Durchsicht von 198 Analysen, die von verschiedenen Autoren zusammengetragen wurden, findet sich keine, die diesen Verhältnissen nicht entsprechen würde. Ein den Wert von 2,5 Mol.-% ( $\sim 1,5$  Gew.-%)  $\text{Na}_2\text{O}$  übertreffender Na-Gehalt in den Analysen wird stets durch  $\text{Fe}^{3+}$  bzw.  $\text{Cr}^{3+}$  kompensiert. Ausnahmen bilden die metamorph, d. h. unter besonderen Temperatur-Druck-Bedingungen gebildeten Omphacite und Jadeite.

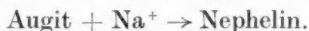
In diesem Zusammenhang sei auch auf die metasomatische Ägirinisation und Nephelinisation von diopsidischem Pyroxen hingewiesen (BORODIN 1958). BORODIN kommt bei der Alkalimetasomatose von Diopsiden zu den gleichen Ergebnissen, wie sie hier unter ganz anderen Bedingungen gewonnen wurden. Eine Ägirinisation von Diopsid nach dem Schema



wird durchaus beobachtet, *nicht* aber eine „Jadeitisation“ nach dem Schema



Statt dessen wird das Pyroxengitter gesprengt, und Nephelin tritt auf:



Das heißt, daß auch bei der Metasomatose  $\text{Na}^+$  und  $\text{Fe}^{3+}$  zusammen in das Diopsidgitter eingehen, nicht aber  $\text{Na}^+$  und  $\text{Al}^{3+}$ , es sei denn unter Zerstörung des Pyroxengitters.

Nach A. SCHÜLLER (Vortrag Heidelberg 1960) ist Jadeit bisher nur an 3 Stellen der Erde gefunden worden. Aus Reliktstrukturen schließt SCHÜLLER jedoch auf eine metasomatische Bildung. Wegen der Seltenheit des Minerals müssen aber zur Bildung ganz bestimmte Bedingungen nötig sein, die bei den normalen Alkalimetasomatosen, wie sie BORODIN beschrieben hat, nicht vorliegen.

### G. Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde das Problem der Mischkristallfähigkeit zwischen Pyroxenen mit 2wertigen Kationen ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ )  $\text{SiO}_3$  als Wirtskristall und 1- und 3wertigen Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  als Mischkomponenten untersucht. Zu diesem Zweck wurden synthetisch trockene Schmelzen hergestellt.

Die ausgeschiedenen Pyroxenphasen haben wir isoliert und mikrochemisch analysiert sowie röntgenographische und optische Konstanten bestimmt. Die theoretischen Grundlagen für die Untersuchung solcher Mischkristallsysteme wurden erörtert. Es wurden die Grenzen der Mischkristallfähigkeit für das System  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—NaAlSi}_2\text{O}_6$ , für das die Liquiduskurve bekannt ist, festgestellt. Außerdem ist die gegenseitige Beeinflussung der Ionen bei der Mischkristallbildung untersucht worden. Im Zusammenhang mit diesen Experimenten konnten Aussagen über den Einbau des  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{Si}^{4+}$ -Positionen der Pyroxengitter gemacht werden. Ferner wurden Beiträge zum Problem der Mischungslücke zwischen Pigeoniten und Augiten geliefert und rhombischer Enstatit synthetisch dargestellt. Schließlich konnten einige geochemische und petrographische Schlußfolgerungen gezogen werden.

Im einzelnen liegen folgende Ergebnisse vor:

1. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß zumindest in manchen veröffentlichten Phasendiagrammen, deren Komponenten nur optisch oder röntgenographisch bestimmt wurden, anstelle von reinen Phasen Mischkristalle vorliegen müssen.

2. Die früher bestimmten Grenzkonzentrationen für die Mischkristallfähigkeit zwischen Diopsid und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  sind zu niedrig, da in den synthetischen Schmelzen kein Phasengleichgewicht in experimentell vernünftigen Zeiten erreicht werden kann. Es wird vorgeschlagen, die wahren Grenzkonzentrationen durch Extrapolation der Soliduskurven zu bestimmen.

3.  $\text{Na}^+$  und  $\text{Fe}^{3+}$  bilden mit Diopsid eine vollständige Mischkristallreihe Diopsid-Akmit. Bei Gegenwart von  $\text{Al}^{3+}$  dagegen geht  $\text{Na}^+$  nur in geringem Maße in Diopsid ein. Die Mischkristallfähigkeit Diopsid-Jadeit ist beschränkt und liegt bei  $\sim 10\%$  Jadeit ( $\sim 2,5$  Mol-%  $\text{NaO}_{0,5}$ ). Ein höherer  $\text{Na}^+$ -Gehalt ist nur in Gegenwart von  $\text{Fe}^{3+}$  möglich. Diese Werte gelten auch für magmatisch und metasomatisch gebildete natürliche Pyroxene.

4. Das Verhältnis  $[\text{Al}^{3+}]_{\text{Schmelze}}/[\text{Al}^{3+}]_{\text{Kristall}}$  ist vom  $\text{Na}^+$ -Gehalt in einer noch nicht quantitativ erfaßbaren Weise abhängig.

5. Die Maximalkonzentration des  $\text{AlO}_{1,5}$  im Diopsid ist  $> 13$  Mol-%, die des  $\text{FeO}_{1,5}$   $> 5$  Mol-% (bei Abwesenheit von  $\text{Na}^+$ ).  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  behindern sich beim Eintritt in das Diopsidgitter nicht. Die Aufnahmefähigkeit für  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  nimmt mit steigendem Mg-Gehalt des Wirtskristalls ab.

6. Der Einbau von 5 Mol-%  $\text{FeO}_{1,5}$  in Diopsid und damit 2,5 Mol-% in  $\text{Si}^{4+}$ -Position bewirkt keine wesentliche Änderung der Gitterkonstanten. Durch 13 Mol-%  $\text{Al}^{3+}$  wird jedoch die Zelle verkleinert. Die Zelldimensionen von Diopsid-Akmit-Mischkristallen liegen zwischen denen des Diopsids und Akmits.

7. Von allen Proben wurden die optischen Eigenschaften bestimmt. Die optischen Daten des Diopsids werden von zusätzlichen  $\text{Al}^{3+}$ -Gehalten wenig berührt. Dagegen ist eine gegenseitige Beeinflussung von  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  in bezug auf Farbe, Doppelbrechung und Brechzahl festzustellen.

8. Die Mischungslücke zwischen Pigeoniten und Augiten wird durch  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt der Schmelze nicht geschlossen, sondern es kommt im Gegenteil zur Auskristallisation von Klinopyroxen und  $\text{Fe}^{3+}$ -haltigem rhombischem Enstatit. Letzterer wurde somit erstmalig aus der Schmelze synthetisch dargestellt. Die Kristallisationsfolge ist dabei Forsterit, rhombischer Enstatit, monokliner Diopsid-Enstatit, Fe-Oxyd.

Tabelle 8

Nr.	Zusammensetzung der Schmelzgemische Gew.-%	Zusammensetzung der Kristalle in Mol.-%						
		AlO <sub>1,5</sub>	NaO <sub>0,5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	FeO <sub>1,5</sub>	FeO
4	Di + 10 Ja . . . . .	1,77	1,10	21,7	25,6	49,8		
5	Di + 30 Ja . . . . .	2,61	1,38	21,3	25,1	49,6		
3	Di + 50 Ja . . . . .	3,13	1,69	21,5	24,4	49,3		
64	Di + 15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1 Ja . . . . .	13,2	0,286	20,9	22,1	43,5		
62	Di + 15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5 Ja . . . . .	13,3	0,552	19,7	22,7	43,6		
74	Di + 15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 20 Ja . . . . .	12,6	0,761	20,6	22,0	44,1		
91	Di + 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 30 Ja . . . . .	10,6	1,05	21,3	21,6	45,5		
34	Di + 50 Ak . . . . .		5,88	17,3	19,4	49,0	8,37	
39	Di + 35 Ak + 15 Ja . . . . .	0,948	4,51	19,2	20,7	48,8	5,81	
43	Di + 25 Ak + 25 Ja . . . . .	1,20	3,68	20,4	21,5	49,2	3,96	
57	Di + 10 Ak + 40 Ja . . . . .	3,31	2,65	20,8	22,6	48,8	1,95	
53	Di + 15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	13,2		20,8	22,5	43,5		
44	Di + 13 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .			22,3	25,1	47,7	4,99	
46	Di + 20 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .			22,5	25,0	47,6	4,91	
60	Di + 10 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	15,8		18,7	20,5	39,0	6,01	
80	80h (hell) . . . . .			2,91	45,8	49,0	2,23	
80	17 Ca + 68 Mg + 15 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80d (dunkel) . . . . .			15,3	32,6	47,9	4,16	
85	31,5 Ca + 38,5 Mg + 30 Ja . . . . .	1,95	1,20	18,4	28,8	49,6		
86	22,5 Ca + 27,5 Mg + 50 Ak . . . . .		4,90	14,6	25,1	49,5	5,93	
87	22,5 Ca + 27,5 Mg + 25 Ja + 25 Ak . . . . .	1,08	2,90	17,9	25,5	48,9	3,69	
88	28 Ca + 18,2 Mg + 23,8 Fe <sup>2+</sup> + 30 Ja . . . . .	2,22	2,01	21,2	20,1	49,9		4,46
89	20 Ca + 13 Mg + 17 Fe <sup>2+</sup> + 50 Ak . . . . .		4,91	18,7	13,5	49,8	5,61	7,49
90	20 Ca + 13 Mg + 17 Fe <sup>2+</sup> + 25 Ak + 25 Ja . . . . .	2,40	3,48	19,6	13,6	48,7	3,75	8,48

Ja = Jadeit (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>); Ak = Akmit (NaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>); Ca = CaSiO<sub>3</sub>; Mg = MgSiO<sub>3</sub>; Fe<sup>2+</sup> = FeSiO<sub>3</sub>.

Nr.	Zusammensetzung der Mischkristalle in Gew.-%							Summe
	AlO <sub>1,5</sub>	NaO <sub>0,5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	FeO <sub>1,5</sub>	FeO	
4	1,65	0,621	22,2	18,8	54,5			97,8
5	2,42	0,777	21,7	18,4	54,2			97,5
3	3,16	1,04	23,8	19,45	58,5			105,9
64	12,5	0,163	21,8	16,5	48,5			99,5
62	12,7	0,318	20,7	17,1	48,9			99,8
74	12,4	0,456	22,3	17,1	51,1			103,4
91	9,95	0,60	22,0	16,0	50,2			98,8
34		3,30	17,6	14,2	53,2	12,1		100,4
39	0,915	2,64	20,3	15,8	55,4	8,8		103,9
43	1,12	2,08	20,9	15,8	53,9	5,77		99,6
57	3,08	1,50	21,3	16,6	53,3	2,84		98,6
53	12,6		21,7	16,9	48,6			99,8
35	12,8							
44			22,5	18,2	51,6	7,2		99,5
46			23,0	18,4	52,0	7,15		100,6
60	13,9		18,1	14,25	40,5	8,3		95,2
80h			3,24	36,6	58,3	3,53		103,7
80d			15,3	23,5	51,4	5,93		96,1
92h			6,17	n. b.		n. b.	6,0	
92d			17,4	n. b.		n. b.	6,0	
85	1,96	0,737	20,0	22,9	58,4			104,0
86		2,94	15,8	19,6	57,5	9,17		105,0
87	1,07	1,75	19,5	19,9	56,7	5,72		104,6
88	2,12	1,07	22,3	15,2	56,1		6,0	102,8
89		2,88	19,9	10,3	56,6	8,5	10,2	108,3
90	2,25	1,98	20,2	10,1	53,7	5,5	11,2	104,9

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Nr.	Zusammensetzung der Schmelzgemische in Mol- %						
	AlO <sub>1,5</sub>	NaO <sub>0,5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	FeO <sub>1,5</sub>	FeO
4	2,66	2,66	22,3	22,3	50,0		
5	7,89	7,89	17,1	17,1	50,0		
3	12,9	12,9	12,1	12,1	50,0		
64	16,0	0,265	20,8	20,8	42,1		
62	17,0	1,32	19,7	19,7	42,1		
74	20,8	5,23	15,9	15,9	42,2		
91	18,1	7,82	14,6	14,6	47,9		
34		12,1	12,9	12,9	50,0	12,1	
39	4,06	12,4	12,6	12,6	50,0	8,36	
43	6,69	12,5	12,5	12,5	50,0	5,83	
57	10,5	12,8	12,2	12,2	50,0	2,28	
53	15,8		20,5	20,5	42,1		
35	20,9		19,8	19,8	39,5		
44			22,7	22,7	45,4	9,15	
46			21,4	21,4	42,7	14,5	
60	16,3		19,2	19,2	38,4	6,92	
85	7,80	7,80	14,3	20,1	50,0		
86		12,8	10,1	14,3	50,0	12,8	
87	6,63	12,4	10,4	14,7	50,0	5,80	
88	8,25	8,25	13,4	10,1	50,0		10,0
89		13,3	9,32	7,01	50,0	13,3	6,98
90	6,91	13,0	9,62	7,23	50,0	6,04	7,21
80			8,02	36,9	44,9	10,2	
92			8,90	25,8	46,4	7,17	11,7

Tabelle 9

Nr.	n <sub>α</sub>	n <sub>β</sub>	n <sub>γ</sub>	Δn	2 V	Phasen
4	1,669	1,677	1,695	0,026	63°	Pyr., Glas
5	1,668	1,675	1,695	0,027	60°	Pyr., Glas
3	1,668	1,678	1,695	0,027	60°	Pyr., Glas
64	1,678	1,688	1,704	0,026	67°	Pyr., feinkr. Grundmasse
62	1,678	1,687	1,703	0,025	69°	Pyr., feinkr. Grundmasse
74	1,678	1,688	1,704	0,026	72°	Pyr., Glas
91	1,675	1,683	1,698	0,023	n. b.	n. b.
34	1,702	1,721	1,740	0,038	90°	Pyr., Glas
39	1,693	1,708	1,732	0,039	78°	Pyr., Glas
43	1,686	1,699	1,719	0,033	n. b.	Pyr., Glas
57	1,678	1,691	1,708	0,030	67°	Pyr., Glas
53	1,678	1,688	1,704	0,026	n. b.	Pyr., feinkr. Grundmasse
35			n. b.			
44	1,693	1,707	1,738	0,045	66°	Pyr., Oxyd
46	1,693	1,707	1,738	0,045	66°	Pyr., Oxyd
60	1,725	1,735	1,751	0,026	80°	Pyr., Oxyd, Feldspat
80h	1,662	1,667	1,674	0,012	n. b.	Forsterit, Enstatit
80d	1,683	1,699	1,710	0,027	65°	Diopsid-Enstatit, Oxyd
85	1,662	1,671	1,687	0,025	62°	Pyr., Glas
86	1,692	1,703	1,724	0,032	66°	Pyr., Glas, Oxyd
87	1,688	1,701	1,720	0,032	n. b.	Pyr., Glas
88	1,686	1,697	1,715	0,029	60°	Pyr., Glas
89	n. b.	1,765	n. b.	n. b.	80°	Pyr., Glas, Oxyde
90	n. b.	1,763	n. b.	n. b.	82°	Pyr., Glas



Zum Abschluß möchte ich Herrn Prof. Dr. TH. ERNST herzlich für viele wertvolle Anregungen und Hinweise sowie für die großzügige materielle Unterstützung dieser Arbeit danken.

Den Herren Dr. W. LINDEMANN und Dr. K. VON GEHLEN danke ich für die Überlassung von Röntgenaufnahmen und röntgenographischen Daten sowie für wichtige Diskussionsbeiträge.

### Literatur

- Asklund, B.: Petrological studies in the neighbourhood of Stavsjö at Kolmården. Granites and associated basic rocks of the Stavsjö area. Sver. Geol. Undersök., Ser. C. Årsbok **17**, 1—121 (1925).
- ATLAS, L.: The polymorphism of  $\text{MgSiO}_3$  and solid-state equilibria in the system  $\text{MgSiO}_3$ — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ . J. Geology **60**, 125—147 (1952).
- BARTH, T. F. W.: Pyroxen von Hiva Oa, Marquesas-Inseln und die Formel titanhaltiger Augite. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A **64**, 217—224 (1931a).
- Crystallization of pyroxenes from basalts. Amer. Mineral. **16**, 195—208 (1931b).
- Sub-solidus diagram of pyroxenes from common mafic magmas. Norsk geol. Tidsskr. **29**, 218—221 (1951).
- BENSON, W. N.: The basic igneous rocks of Eastern Otago and their tectonic environment: Trans. Roy. Soc. New Zealand **74**, 71—123 (1944).
- BORODIN, L. S.: The chemistry of aegirization and nephelinization of pyroxene in the formation of metasomatic nepheline-pyroxene rocks (ijolites). Geochemistry, A Trans. of Геохимия 637—640 (1958).
- BOWEN, N. L.: The ternary system: diopside-forsterite-silica. Amer. J. Sci. **38**, 207—264 (1914).
- J. F. SCHAIRER and E. POSNJAK: The system,  $\text{CaO-FeO-SiO}_2$ . Amer. J. Sci. **26**, 193—284 (1933).
- BOYD, F. R. and J. L. ENGLAND: Phase equilibria at high pressure. Carnegie Inst. Wash. 156 (1955/56).
- BROWN, G. M.: Pyroxenes from the early and middle stages of fractionation of the Skaergaard intrusion, East Greenland. Min. Mag. **31**, 511—543 (1957).
- Effect of ion substitution on cell dimensions of clinopyroxenes — Amer. Mineral. **45**, 15—38 (1960).
- DIXON, B. E., and W. Q. KENNEDY. Optically uniaxial titanite from Aberdeenshire. Z. Kristallogr. A **86**, 112—120 (1933).
- DOELTER, C.: Handbuch der Mineralchemie, Bd. 2, S. 583 u. a. Dresden u. Leipzig 1914.
- EDWARDS, A. B.: Differentiation of the dolerites of Tasmania. J. Geology **50**, 451—480, 570—610 (1942).
- ERNST, TH.: Über Schmelzgleichgewichte im System  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-TiO}_2$  und Bemerkungen über die Minerale Pseudobrookit und Arizonit. Z. angew. Mineral. **4**, 394 (1943).
- EULER, R., u. E. HELLMER: Hydrothermale und röntgenographische Untersuchungen an gesteinsbildenden Mineralien — IV über hydrothermal hergestellten Ägirinaugit. Geochim. Cosmochim. Acta **14**, 177 (1958).
- FAUST, G. T.: The fusion relations of iron-orthoclase, with a discussion of the evidence for the existence of an iron-orthoclase molecule in feldspars: Amer. Mineral. **21**, 735—763 (1936).
- FOSTER, W. R.: High-temperature X-ray diffraction study of the polymorphism of  $\text{MgSiO}_3$ . J. Amer. Ceram. Soc. **34**, 255 (1951).
- HESS, H. H.: Pyroxenes of common mafic magmas: Amer. Mineral. **26**, 515—555, 573—579 (1941).
- HESS, H. H.: Chemical composition and optical properties of common clinopyroxenes. Amer. Mineral. **34**, 621—666 (1949).
- KUNO, H.: Petrology of Hakone volcano and adjacent areas. Japan. Bull. geol. Soc. Amer. **61**, 957—1020 (1950).
- Ion substitution in the diopside-ferropigeonite series of clinopyroxenes. Amer. Mineral. **40**, 70—93 (1955).
- LINDEMANN, W.: Strukturuntersuchungen der Kettensilikate unter besonderer Berücksichtigung der Mg-Pyroxene. Z. Kristallogr. (im Druck).



- MACDONALD, G. A.: Pyroxenes in Hawaiian lavas. *Amer. J. Sci.* **242**, 626—629 (1944).
- MOROZEWICZ, J.: Experimentelle Untersuchungen über die Bildungen der Minerale im Magma. *Tschermaks mineral. u. petrogr. Mitt.* **18**, 116 (1899).
- MUAN, A.: Phase equilibria at liquidus temperatures in the system iron oxydes-alumina-silica in air atmosphere. *J. Amer. Ceram. Soc.* **40**, 121 (1957).
- Phase equilibrium relation at liquidus temperatures in the system  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *J. Amer. Ceram. Soc.* **40**, 421 (1957).
- MUIR, I. D.: The clinopyroxenes of the Skaergaard intrusion, eastern Greenland. *Mineral. Mag.* **29**, 690—714 (1951).
- N. N. (1948/49): Carnegie Inst. Year Books, p. 33.
- NIGGLI, P.: Gesteinschemismus und Mineralchemismus II. Die Pyroxene der magmatischen Kristallisation. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* **23**, 538 (1943).
- NORTON, D. A., and W. S. CLAVAN: Optical mineralogy, chemistry and X-ray crystallography of ten pyroxenes. *Amer. Mineral.* **44**, 844 (1959).
- NOWOTNY, H., u. R. FUNK: Ein Beitrag zum System:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *Radex-Rdsch.* **334** (1951).
- POLDERVAART, A., and H. H. HESS: Pyroxenes in the crystallization of basaltic magma. *J. Geology* **59**, 472—489 (1951).
- ROEVER, W. P. DE: Genesis of Jadeite by low-grade metamorphism. *Amer. J. Sci.* **253**, 283 (1955).
- ROSENQVIST, I. TH.: Investigations in the crystal chemistry of silicates. III. The relation haematite-microcline. *Norsk geol. Tidsskr.* **29**, 65—76 (1951).
- SCHMAHL, N. G.: Die Beziehungen zwischen Sauerstoffdruck, Temperatur und Zusammensetzung im System  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ . *Z. Elektrochem.* **47**, 821—835 (1941).
- SCHÜLLER, K. H.: Das Problem Akmit-Ägirin. *Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **6**, 112—138 (1958).
- SCHUMOFF-DELEANO, V.: Einige Versuche über das Zusammenkristallisieren von Diopsid und Jadeit. *Zbl. Mineral., Geol., Paläont.* **227** (1913).
- SEGNIT, E. R.: Some data on synthetic aluminous and other pyroxenes: *Min. Mag.* **30**, 218 (1953).
- SOSMAN, R. B., and J. C. HOSTETTER: The reduction of iron oxides by platinum with a note on the magnetic susceptibility of iron-bearing platinum. *J. Washington Acad. Sci.* **5**, 293 (1915).
- SOSMAN, R. B., and J. C. HOSTETTER: The oxides of iron. I. Solid solutions in the system  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ . *J. Amer. Chem. Soc.* **38**, 807 (1916).
- — II. The dissociation of ferric oxide in air. *J. Amer. Chem. Soc.* **38**, 1188 (1916).
- SVETKOV, A. I.: Synthese von Aluminiumpyroxenen und die Abhängigkeit ihrer optischen Daten von der Zusammensetzung. *Min. Soc. Russ. Min., Ser. 2* **74**, 215—222 (1945). *Ref. Zbl. Mineral.* **I**, 371 (1952).
- TRÖGER, W. E.: Tabellen zur optischen Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Stuttgart 1952.
- WARREN, B., and W. L. BRAGG: The structure of diopside  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ . *Z. Kristallogr.* **69**, 168 (1929).
- WASHINGTON, H. S.: The jades of Middle Amerika. *Proc. nat. Acad. Sci.* **8**, 319—326 (1922).
- WINCHELL, A. N.: The microscopic characters of artificial inorganic solid substances or artificial minerals. New York 1931.
- YODER, H. S.: The jadeitproblem. *Amer. J. Sci.* **248**, 225—248, 312—334 (1950).
- ZWAAN, P. C.: On the determination of pyroxenes by X-ray powder diagrams. *Leidse Geol. Meded.* **19**, 167—276 (1955).

Dipl.-Chem. Dr. GERT KÖNIG,

Mineralogisches Institut der Universität, Erlangen, Schloßgarten 5

Aus dem Mineralogisch-Kristallographischen Institut der Universität Göttingen

**Zur Kenntnis des Teineits**

Von

**ANNA ZEMANN und J. ZEMANN***(Eingegangen am 21. September 1960)*

Teineit kristallisiert in Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1 - D_2^4$  mit den Gitterkonstanten  $a = 6,63_0 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,61_5 \text{ \AA}$  und  $c = 7,43_3 \text{ \AA}$ . Aus den engen röntgenkristallographischen Beziehungen zu Chalkomenit,  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ist mit sehr großer Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß Teineit nicht wie bisher angenommen ein Kupfertellurat ist, sondern das zu Chalkomenit isotype Kupfertellurit  $\text{CuTeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Teineit ist ein seltenes Mineral aus dem Takinosawa-Gang des Teine-Bergwerkes auf Hokkaido, Japan, wo es in der Oxydationszone zusammen mit Tellurit ( $\text{TeO}_2$ ) und einem nicht näher bekannten grünen Tellurmineral als sekundäre Bildung aus Fahlerz und tellurreichen Erzen (elementares Tellur, Sylvanit) vorkommt. YOSIMURA (1939) beschrieb den Teineit als kräftig blaues Mineral, das rhombisch kristallisiert und folgende chemische Zusammensetzung ergab:

	Ge- wicht-%
CuO . . .	28,0
TeO <sub>3</sub> . . .	48,0
SO <sub>3</sub> . . .	6,6
H <sub>2</sub> O . . .	12,2
Rückstand <sup>1</sup>	6,1
	100,9

Diese Analyse entspricht nach Abzug des Rückstandes der chemischen Zusammensetzung  $10 \text{CuTeO}_4 \cdot 3 \text{CuSO}_4 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$  oder in vereinfachter Form (vgl. „DANA's System of Mineralogy“, Vol. 2, 1951)  $\text{Cu}(\text{Te}, \text{S})\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Die sechswertige Oxydationsstufe des Tellurs wurde offensichtlich willkürlich angenommen — die Auswaage des Tellurs erfolgte als elementares Tellur.

Die morphologischen Konstanten von Teineit ( $a:1:c = 0,705_1:1:0,786_0$ , YOSIMURA 1939) sind denen von Chalkomenit,  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $a:1:c = 0,727_4:1:0,799_8$  morphologisch, UNGEMACH in PALACHE 1937;  $a:1:c = 0,725_4:1:0,803_2$  röntgenographisch, GATTOW 1958) ähnlich. Auch die morphologische Entwicklung zeigt Analogien: es sind beide Minerale säulig nach [001] entwickelt mit [110] als wichtigster Form. Folglich schien ein näherer Vergleich zwischen Teineit und Chalkomenit lohnend. Als Untersuchungsmaterial dienten einige winzige Splitter des Originalmaterials.

Von einem kleinen Kristallfragment wurden die nullte, erste und zweite Schichtlinie um [001] mit Cu-Strahlung auf der Weissenbergkamera aufgenommen, ferner die Äquatorschichtlinie um [010] und [100] mit Mo-Strahlung auf der Precession-Kamera; die Auswertung ergab  $a = 6,63_0 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,61_5 \text{ \AA}$  und  $c = 7,43_3 \text{ \AA}$ . Die Lauesymmetrie ist  $mmm - D_{2h}$ . Folgende systematische Aus-

<sup>1</sup> Unlöslich in Salzsäure.

lösungen wurden beobachtet:  $h00$  nur mit  $h = 2n$ ,  $0k0$  nur mit  $k = 2n$  und  $00l$  nur mit  $l = 2n$ ; die Raumgruppe ist somit  $P 2_1 2_1 2_1 - D_2^4$ . Es bestehen sehr enge röntgenkristallographische Beziehungen zwischen Chalkomenit und Teineit, wie die Tabelle zeigt. Die Intensitätsverteilung ist auf den Aufnahmen der beiden Kupfersalze in vieler Hinsicht ähnlich.

Tabelle

	Chalkomenit	Teineit
$a$	6,67 <sub>1</sub> Å	6,63 <sub>0</sub> Å
$b$	9,19 <sub>3</sub>	9,61 <sub>5</sub>
$c$	7,38 <sub>4</sub>	7,43 <sub>3</sub>
	} GATTOW (1958)	} diese Arbeit
$a:1:c$ (röntg.)	0,725 <sub>2</sub> :1:0,803 <sub>2</sub>	0,690:1:0,773
Raumgruppe	$P 2_1 2_1 2_1 - D_2^4$	$P 2_1 2_1 2_1 - D_2^4$
$a:1:c$ (morph.)	0,7274:1:0,7998 PALACHE (1937)	0,705 <sub>1</sub> :1:0,786 <sub>0</sub> YOSIMURA (1939)

Eine fluoreszenzspektroskopische Untersuchung des Teineits ergab im Bereich der Ordnungszahlen 25 (Mangan) bis 53 (Jod) nur Kupfer und Tellur als Hauptbestandteile und bestätigt darin die Analyse der Originalarbeit. Die Formel  $10 \text{ CuTeO}_4 \cdot 3 \text{ CuSO}_4 \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$  ist jedoch nicht in der Zelle unterzubringen; die experimentelle Dichte von YOSIMURA 1939 ( $\rho = 3,80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) zeigt klar, daß etwa vier Cu und vier Te in der Elementarzelle enthalten sein müssen.

Die große Ähnlichkeit zwischen Teineit und Chalkomenit legt es nahe, anzunehmen, daß Isotypie vorliegt. Es müßte dann allerdings das Tellur im Teineit in der vierwertigen und nicht in der sechswertigen Form vorliegen. Da in der einzigen Analyse des Minerals der Oxydationsgrad des Tellurs nicht bestimmt wurde und zusammen mit Teineit auch Tellurit ( $\text{TeO}_2$ , also mit vierwertigem Tellur) vorkommt, scheint eine solche Umdeutung völlig im Bereich des Möglichen zu liegen. Mit einem Zellinhalt von  $4 \times \text{CuTeO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  beträgt die röntgenographische Dichte  $\rho = 3,85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  in befriedigender Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert, während man für einen Zellinhalt von  $4 \times \text{CuTeO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} = 4,08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  erhält, also einen deutlich höheren Wert, als YOSIMURA (1939) angibt. Es ist also erwiesen, daß Teineit zu Chalkomenit in enger Beziehung steht; sehr wahrscheinlich ist Teineit das zu Chalkomenit isotype Tellurit; der Feinbau entspricht dann jenem, welchen GATTOW (1958) für  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  bestimmt hat.

Bisher sind nach unserem Wissen weder Kupfertellurite noch Kupfertellurate in kristallisierter Form dargestellt worden (vgl. „GMELIN'S Handbuch“ 8. Auflage, Kupfer, Teil B Lieferung 1, 1958), so daß aus der chemischen Literatur keine weiteren Hinweise auf die chemische Natur des Teineits entnommen werden können; für eine neue Analyse stand uns leider bei weitem zu wenig Material zur Verfügung. Den endgültigen Beweis für die hier geäußerte Ansicht, daß Teineit das zu Chalkomenit isotype Tellurit ist, soll eine sorgfältige Strukturbestimmung und möglicherweise auch die Synthese liefern.

Herrn Prof. Dr. CL. FRONDEL danken wir herzlichst für die freundliche Überlassung des Untersuchungsmaterials, Herrn Prof. Dr. C. W. CORRENS für die bereitwillige Erlaubnis, die Röntgenfluoreszenzapparatur des Mineralogisch-Petrographischen Institutes zu benutzen. Herr Prof. Dr. K. CHUDOBA hat uns freundlicherweise die schwer zugängliche Originalarbeit

VON YOSIMURA überlassen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Untersuchung im Rahmen von Arbeiten über die Kristallchemie von Tellur großzügig unterstützt, wofür wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

### Literatur

- DANA'S System of Mineralogy, 7. Aufl., Bd. 2, S. 635. New York: Wiley & Sons 1951.
- GATTOW, G.: Die Kristallstruktur von  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Chalkomenit. *Acta Cryst.* **11**, 377 (1958).
- GMELIN'S Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. Kupfer, Teil B, Liefg. 1, S. 624. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie 1958.
- PALACHE, CH.: Supplementary note on Chalkomenite. *Amer. Mineral.* **22**, 1123 (1937).
- YOSIMURA, T.: Teineite, a new tellurate mineral from the Teine mine, Hokkaido, Japan. *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ.* IV **4**, 465 (1939).

Dr. ANNA ZEMANN und Prof. Dr. J. ZEMANN,  
Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, Göttingen, Lotzestraße 16—18

Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Göttingen

# **Untersuchungen an Sedimentgesteinen der westlichen Kontaktzone des Okergranites (Harz)**

Von

**INGO DREIZLER**

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 31. August 1960)

## **Inhaltsübersicht**

	Seite
A. Einleitung . . . . .	440
B. Probennahme . . . . .	440
I. Die Kalke . . . . .	442
II. Die Tonschiefer . . . . .	443
1. Die Kulmtonschiefer S. 443. — 2. Die Calceola-Schiefer S. 444	
III. Der Kahlebergsandstein . . . . .	446
IV. Der Okergranit . . . . .	446
C. Untersuchungsmethoden . . . . .	447
I. Aufbereitung . . . . .	447
II. Korngrößenanalyse des säureunlöslichen Anteiles der Kalke . . . . .	447
III. Mikroskopische Untersuchungen . . . . .	447
IV. Röntgenographische Untersuchungen . . . . .	447
V. Chemische Untersuchungen . . . . .	447
D. Untersuchungsergebnisse . . . . .	448
I. Die Kalke . . . . .	448
1. Der Mineralbestand des säureunlöslichen Anteiles der nichtmetamorphen Kalke S. 448. — 2. Der Mineralbestand des säureunlöslichen Anteiles der metamorphen Kalke S. 449. — 3. Korngrößenverteilung des säureunlöslichen Anteiles der nichtmetamorphen und metamorphen Kalke S. 451. — 4. Chemische Teilanalysen und Mineralzusammensetzung der mittel- und oberdevonischen Kalke S. 453	
II. Die Tonschiefer . . . . .	454
1. Die Calceola-Schiefer S. 454. — a) Der Mineralbestand der kalkhaltigen Calceola-Schiefer S. 454. — b) Der Mineralbestand der kalkfreien Calceola-Schiefer S. 454. — 2. Die Tonschieferlagen in devonischen Kalken S. 456. — 3. Die Kulmtonschiefer S. 456. — a) Der Mineralbestand der nichtmetamorphen Kulmtonschiefer S. 456. — b) Der Mineralbestand der metamorphen Kulmtonschiefer S. 457. — c) Beschreibung von typischen Strukturen bei den kontaktmetamorphen Tonschiefern S. 457. — d) Chemische Teilanalysen und halbquantitativer Mineralbestand der Tonschiefer S. 457	
III. Der unterdevonische Kahlebergsandstein . . . . .	460
1. Der Mineralbestand des nichtmetamorphen Kahlebergsandsteines S. 460. —	
2. Der Mineralbestand des kontaktmetamorphen Kahlebergsandsteines S. 460. —	
3. Chemische Teilanalysen und halbquantitativer Mineralbestand des Kahlebergsandsteines S. 461	
IV. Der Okergranit . . . . .	462
E. Diskussion . . . . .	463
I. Diskussion der neuentstandenen Gesteine mit ihren Mineralneubildungen . . . . .	463
1. Die kontaktmetamorphen Fleckenschiefer S. 463. — 2. Die Biotit-(Cordierit-) Hornfelse S. 463. — 3. Die kontaktmetamorphen Calceola-Schiefer S. 464. —	
4. Die kontaktmetamorphen Kalke S. 464. — 5. Die kontaktmetamorphen Sandsteine S. 464	
II. Ungefähre Temperaturverhältnisse während der Kontaktmetamorphose . . . . .	465
Zusammenfassung . . . . .	466
Literatur . . . . .	467

### A. Einleitung

Petrographische Untersuchungen im Gebiet des Okergranites und seiner Kontaktzone reichen bis zur Mitte des vergangenen Jahrhunderts zurück. Erwähnt seien hier die petrographischen Arbeiten von G. ROSE<sup>35</sup> (1854), C. W. C. FUCHS<sup>20</sup> (1862) und G. VOM RATH<sup>34</sup> (1862) über den Brocken- und Okergranit. F. ULRICH<sup>48</sup> (1860) machte wohl als erster auf Mineralneubildungen in den angrenzenden Sedimentgesteinen des Okergranites aufmerksam. In den Jahren 1877–1910 folgten im Rahmen der systematischen Kartierung des Harzes die Arbeiten von A. HALFAR<sup>24</sup> (1877), A. V. GRODDECK<sup>23</sup> (1878), M. KOCH<sup>29</sup> (1888), K. A. LOSSEN<sup>31, 32</sup> (1888, 1889), L. BEUSHAUSEN<sup>2</sup> (1900), A. BODE<sup>3</sup> (1907) sowie Arbeiten über Spezialprobleme von C. KLEIN<sup>27</sup> (1883) und O. H. ERDMANNSDÖRFFER<sup>9–16</sup> (1907–1927).

J. FROMME<sup>19</sup> (1927) stellte in seinem systematischen Werk „Die Minerale des Brockengebirges insonderheit des Radautales“ alle Mineralfundpunkte des Brocken- und Okergranites einschließlich der Kontaktzone zusammen.

H. DENGLE<sup>8</sup> (1956) beschäftigte sich in seiner Arbeit „Der Okergranit im Harz“ mit granittektonischen Problemen und wies darin eine weitgehende Analogie zwischen Oker- und Brockengranit nach. Er konnte außerdem im wesentlichen zwei Ausbildungsformen des Okergranites feststellen: 1. Der südliche Hauptteil des Massives besteht aus einem gleichförmig ausgebildeten graphophyrischen Granit, während sich 2. in der sog. Nordrandzone ohne scharfe Grenze quarzdioritisch-granodioritische Gesteine einstellen. DENGLE vermutet hier im Okergranit die Fortsetzung der von ERDMANNSDÖRFFER gefundenen Granit-Diorit-Zone des Brockengranites.

R. SEIM<sup>41</sup> (1959) untersuchte in seiner Arbeit „Über kontaktmetasomatische Prozesse im Rahmen des Brockengranites“ kontaktmetasomatisch veränderte mitteldevonische Tonschiefer im östlichen Kontakthof des Brockengranites.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit lag in der Klärung folgender Punkte:

1. Die geologischen Verhältnisse der westlichen Kontaktzone des Okergranites sind relativ einfach, so daß hier die ausschließliche Wirkung der Kontaktmetamorphose untersucht werden kann.
2. Erfassung des Mineralbestandes der unveränderten und der veränderten Sedimentgesteine mit modernen Methoden und zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse.
3. Es soll die Rolle von allochemischen Prozessen bei der Kontaktmetamorphose studiert werden.

### B. Probennahme

Der Okergranit ist das westlichste und kleinste Granitvorkommen des Harzes. Das Gebiet wird durch die Talbildungen der Oker (W), Gr. Romke (S), Bleiche (O) und im N durch die Harzrandverwerfung begrenzt. Im Gegensatz zum Brockengranit bildet der Okergranit kein einheitliches Massiv, sondern der größte Teil ist durch Sedimentgesteine, im wesentlichen Kulmtonschiefer, verhüllt. Nur an jenen Stellen, wo die Erosion weiter fortgeschritten ist, treten die für den Granit typischen Klippen mit Wollsackverwitterung auf. Die Klippenbildung erreicht ihren Höhepunkt an den östlich (Käste, Feigenbaumklippen, Studentenklippen, Ziegenrücken) und westlich (Adlerklippen, Klippen an der 6. Fabrik) gelegenen Talhängen des tiefeingeschnittenen Okertales (Abb. 1).



Das untersuchte Probenmaterial stammt zum Teil aus früheren Begehungen (1953) meines Lehrers, Herrn Prof. C. W. CORRENS, sowie aus eigener Geländearbeit in den Sommerhalbjahren 1957–1959. Bei der Probennahme wurde besondere Aufmerksamkeit auf folgende Punkte gelegt:

1. Zusammenstellung von direkten Berührungspunkten des Granites mit dem angrenzenden Nebengestein.

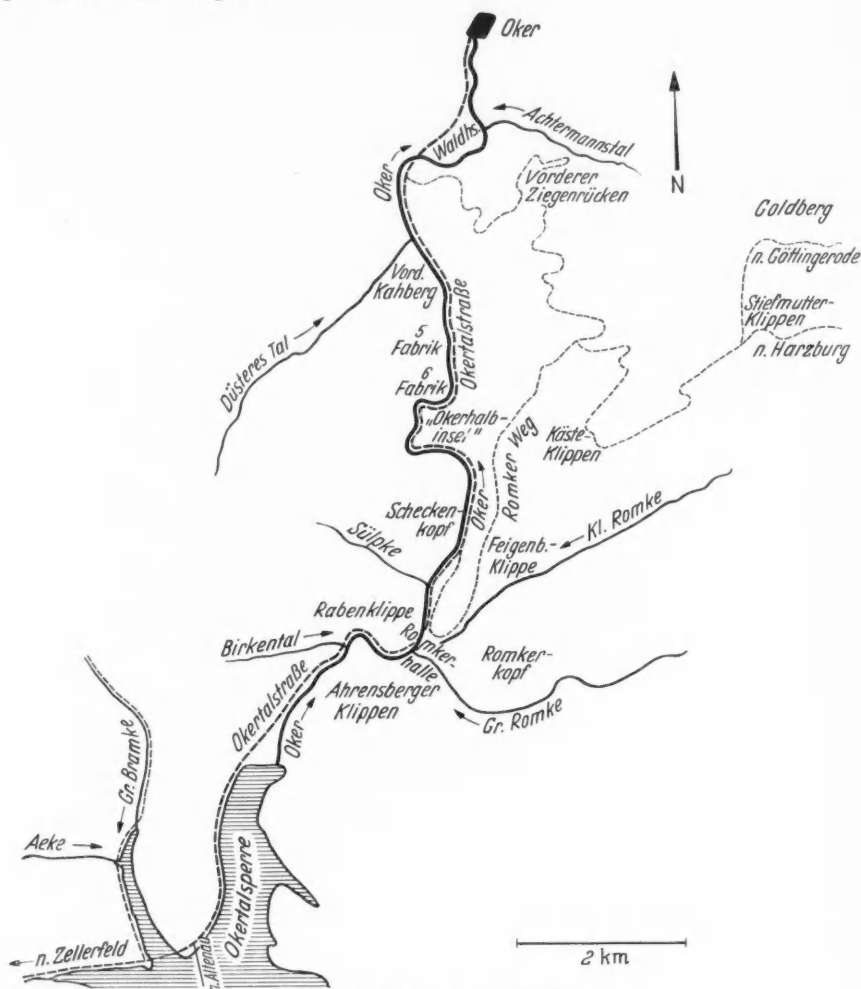


Abb. 1. Übersichtsskizze des Okertales

2. Zusammenstellung aller Granatfundpunkte.

3. Zu den metamorphen Proben wurden nach Möglichkeit entsprechende nicht-metamorphe Proben aus unmittelbarer Nähe gesammelt.

Künstliche Aufschlüsse existieren außer einer aufgelassenen Granitspalterei unterhalb der Käste, der neuangelegten Okertalstraße unterhalb der Hauptstaumauer der Okertalsperre und des Granitgrusbruches an den Stiefmutterklippen nicht, so daß zum größten Teil auf die natürlichen Aufschlüsse zurückgegriffen werden mußte, die sich in zahlreichen Felsen- und Klippenbildungen

anbieten. Dadurch wurde natürlich die Aufnahme eines Gesamtprofiles meist unmöglich.

Folgende Gesteine wurden untersucht (s. Tabelle 1).

Tabelle 1. *Die untersuchten Gesteine und ihre stratigraphische Bezeichnung*

Gestein	Stratigraphische Bezeichnung
1. Kalke . . . .	Stringocephalenkalk . . . . tmd ob. Mitteldevon Adorfer Kalk . . . . . toa unt. Oberdevon Clymenienkalk . . . . . tocl ob. Oberdevon
2. Tonschiefer . .	Calceola-Schiefer . . . . . tmc unt. Mitteldevon Büdesheimer Schiefer . . . . tob unt. Oberdevon Kulmtonschiefer . . . . . cut Kulm
3. Sandstein . . .	Kahlebergssandstein . . . . tu Unterdevon
4. Granit . . . .	Okergranit, postsudetisch nach ERDMANNSDÖRFFER * . . . Go

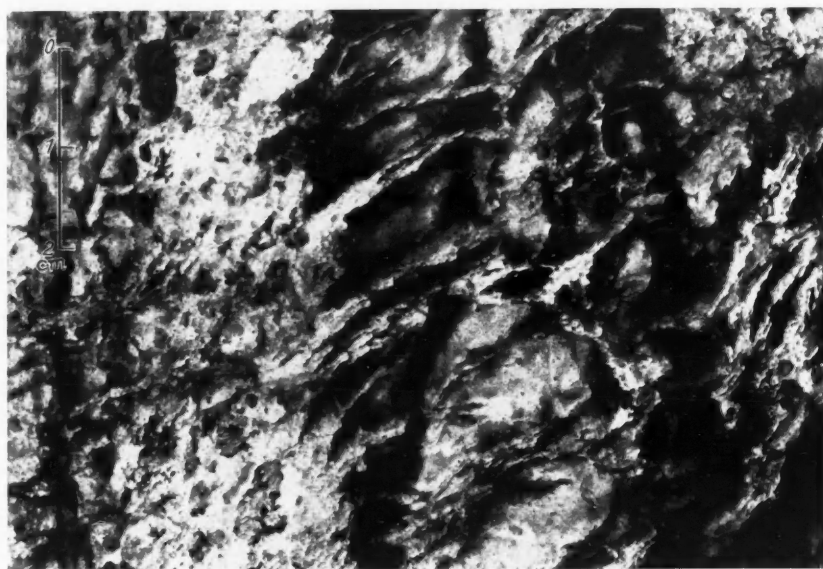


Abb. 2. Ausgewitterte, netzartige Tonschieferleisten in kontaktmetamorphem Oberdevonkalk der Rabenklippe; rechts der cm-Skala Horizont mit Granaten

### *I. Die Kalke*

Die mittels stratigraphischer Beobachtungen ausgeschiedenen Stufen des Mittel- und Oberdevons (Stringocephalenstufe, Adorfer-, Nehden-, Hemberg- und Dasbergstufe) unterscheiden sich in ihrer mineralogischen Ausbildung nicht. Früher wurden die Kalke des Mittel- und Oberdevons unter der Bezeichnung

\* H. J. FABIAN weist in seinen Untersuchungen über die Bohrung „Northeim 1“ koncordante Lagerungsverhältnisse zwischen Unterkarbon und Oberkarbon nach, so daß danach das Vorhandensein der sudetischen Faltungsphase in Frage gestellt ist und die Intrusionsvorgänge auch nach der asturischen Faltungsphase stattgefunden haben könnten. [H. J. FABIAN: Die Bohrung „Northeim 1“. Neues Jb. Geol. u. Paläont., **105**, S. 113—122 (1957).]

Kramenzelkalke zusammengefaßt. Folgende Ausbildungsformen wurden im Gelände beobachtet:

a) Tonschiefer mit eingelagerten Kalkknotenhorizonten. Die Kalkknoten verwittern schneller, so daß dadurch die typischen Lochstrukturen entstehen (Kramenzelschichten).

b) Relativ reine Kalke. Bei der Verwitterung dieser Kalke treten an der Gesteinsoberfläche netzartige Tonschieferleisten auf (Abb. 2).

c) Wechsellagerung von Kalkschichten mit Tonschieferschichten.

Tabelle 2. *Probennahme der devonischen Kalke*

Pr.-Nr.	Lokalität	Stratigraphische Bezeichnung
a) Nichtmetamorphe Kalke		
55	Gr. Bramke, kl. Holzabfuhrweg, Jagen 141 . . . . .	toel
56	Gr. Bramke, kl. Holzabfuhrweg, Jagen 141 . . . . .	tmd
57	Gr. Bramke, kl. Holzabfuhrweg, Jagen 141 . . . . .	toa
132	NE-Seite des Hühnertalkopfes, bei Lautenthal (leg. S. KORITNIG und P. SCHNEIDERHÖHN 1948) . . . . .	Kellwasserkalk im toa
b) Metamorphe Kalke		
35	Romkerhaller Wasserfallfelsen, oberhalb des Harzburger Fahrweges . . . . .	toel
38	Romkerhaller Wasserfallfelsen, oberhalb des Harzburger Fahrweges . . . . .	tmd
36a	Romkerhaller Wasserfallfelsen, oberhalb des Harzburger Fahrweges . . . . .	toa
66, 67 *	Romkerhaller Wasserfallfelsen, oberhalb des Harzburger Fahrweges . . . . .	Kellwasserkalk tmd
65 *	Romkerhaller Wasserfallfelsen . . . . .	
24a	Unterer Kahbergweg, unterhalb des Schneckkopfes, etwa 100 m in Richtung okerabwärts vom Sülpefahrweg entfernt	tmd
25a	Schneckkopf, Ostrand, letzter Fels okerabwärts . . . . .	Oberdevon (?)
74 *	Schneckkopf, Ostrand . . . . .	Oberdevon (?)
60—62 *	Rabenklippe, Ostseite . . . . .	toel
123—131	Rabenklippe, Ostseite . . . . .	toel
118—121	„Okerhalbinsel“ (Jagen 38), Südseite . . . . .	Oberdevon (?)

In Tabelle 2 sind die untersuchten Proben aufgeführt. Die Tonschieferlagen in den devonischen Kalken sind bei den Tonschiefern aufgeführt.

Die kontaktmetamorphen Kalke zeichnen sich häufig durch unregelmäßig angeordnete Flecken aus, die durch hellere und dunklere Partien entstehen (s. auch Abb. 3).

In den kontaktmetamorphen Kalken treten an folgenden Lokalitäten Granate auf:

1. Romkerhaller Wasserfallfelsen (Pr.-Nr. 65\*).
2. Rabenklippe (Pr.-Nr. 60—62\*, 123—131).
3. Schneckkopf (Pr.-Nr. 24a, 74\*).
4. „Okerhalbinsel“, Jagen 38; (Pr.-Nr. 119).

## II. Die Tonschiefer

**1. Kulmtonschiefer.** Den größten Anteil an den Gesteinen der Kontaktzone des Okergranites haben die Kulmtonschiefer. Zum Vergleichen wurden auch hier

\* leg. Prof. C. W. CORRENS (1953).

Proben außerhalb der Kontaktzone entnommen (s. Tabelle 3). Die Kulmtonschiefer zeichnen sich in Richtung zum Kontakt durch Zunahme der Härte und Abnahme der Spaltbarkeit aus, so daß in unmittelbarer Nähe des Kontaktes dichte, dunkelgefärbte Hornfelse ohne Spaltbarkeit und mit muscheligen Bruch resultieren. Die auf der geologischen Karte im Bereich der Kulmtonschiefer angegebene Kontaktzone dürfte im wesentlichen mit Hilfe dieser Eigenschaften festgelegt worden sein.

Natürliche Aufschlüsse mit direktem Kontakt Granit—Kulmtonschiefer existieren nicht. Die kartierten Grenzen Granit-Kulmtonschiefer wurden wahr-

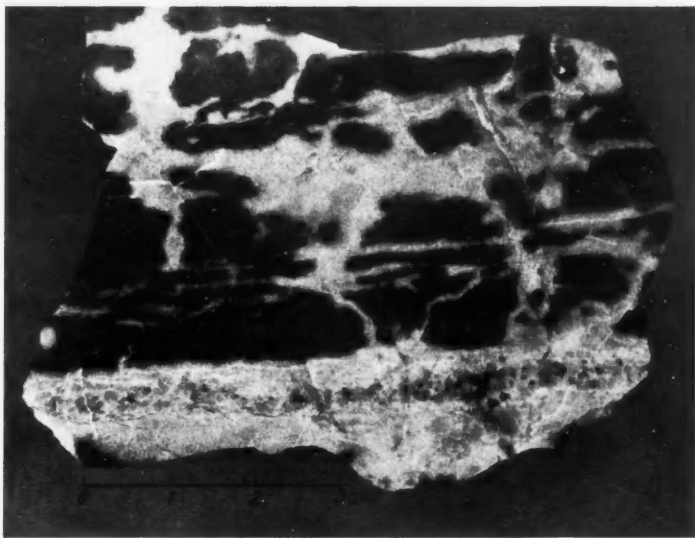


Abb. 3. Kontaktmetamorpher Fleckenkalk

scheinlich mit dem letzten Auftreten von Kulmtonschiefer-Lesesteinen festgelegt. Die künstlichen Aufschlüsse der Stiefmutterklippen und des Goldberges zeigen die Kontaktverhältnisse nur in geringem Umfange. Im Granitgrusbruch der Stiefmutterklippen handelt es sich um mehrere, stark umgewandelte Kulmtonschieferschollen, die auf dem Granit schwimmen. Der fast verschüttete Straßenbruch am Goldberg zeigt, wie der Granit zungenartig den Kulmtonschiefer überlagert [s. auch H. DENGLER<sup>8</sup> (1956)]. Wegen der starken sekundären Zersetzung wurden hier keine Proben untersucht. Weitere natürliche kontaktmetamorphe Kulmtonschieferaufschlüsse befinden sich im Gebiet der Ahrensberger Klippen und Romkerhaller Wasserfallfelsen sowie unterhalb der Feigenbaumklippen und im Tal der Gr. Romke.

In Tabelle 3 sind die untersuchten Proben eingetragen.

**2. Die Calceola-Schiefer.** Im Bereich der westlichen Kontaktzone des Okergranites sind die Calceola-Schiefer sowohl kalkig (Birkenkopf) als auch kalkfrei ausgebildet (6. Fabrik). Nichtmetamorphe Calceola-Schiefer wurden nicht untersucht, da keine ausreichenden Aufschlüsse in der näheren Umgebung zur Verfügung standen.

Tabelle 3. *Die Tonschiefer*

Pr.-Nr.	Lokalität
<i>1. Kulmtonschiefer</i>	
a) Proben, außerhalb der Kontaktzone	
42	Gr. Bramketal, Abzweigung der Forststraße nach Clausthal-Zellerfeld
42a	Forststraße Gr. Bramketal, Abzweigung Aeketal
43	Okerstraße, km 4,2; kurz vor der Brücke nach Altenau
43a	Straße nach Clausthal-Zellerfeld, km 9,2; hinter der Brücke nach Altenau
44	Okerstraße, km 4,4
b) Proben, im Bereich der Kontaktzone	
32	Steinbruch an der Stiefmutterklippe, 3. Scholle vom Eingang aus, 2,50 m oberhalb des Granites
33	Steinbruch an der Stiefmutterklippe, 3. Scholle vom Eingang aus, 1,50 m oberhalb des Granites
34	Romkerhaller Wasserfallfelsen, oberhalb des Harzburger Fahrweges
39	Unterhalb der Feigenbaumklippen in unmittelbarer Nähe des Granites (max. 5 m)
40a	Romker Weg, Abzweigung des Fahrweges um den Romker Kopf
41	Untere alte Okerstraße, kleine Brücke mit Pegelanzeiger
45	Okerstraße, km 5,6; unterhalb der Hauptspermauer
46	Okerstraße, km 5,8; unterhalb der Hauptspermauer
47	Okerstraße, km 6,1; unterhalb der Hauptspermauer
73*	Kontaktstück Kulmtonschiefer/Granit, Lesestein im Bachriß der Gr. Romke
<i>2. Calceola-Schiefer</i>	
a) in kalkiger Ausbildung	
50	Okerstraße, links (von der Hauptspermauer aus gesehen) vor der Auffahrt zu dem Diabasbetrieb
63*	Birkenkopf, oben
68/69*	Birkenkopf
b) in kalkfreier Ausbildung	
12	6. Fabrik, westliches Ufer, unmittelbar am Bachbett der Oker 130 cm vom Granit entfernt
13	wie Pr.-Nr. 12, 250 cm vom Granit entfernt
14/14a	maximal 5 cm vom Granit entfernt
16	6. Fabrik, westliches Ufer der Oker, Fels am Bachbett etwa 85 m (okeraufwärts vom Granit entfernt)
18	wie Pr.-Nr. 16, etwa 25 m (okeraufwärts vom Granit entfernt)
19	6. Fabrik, Fels im Bachbett der Oker, direkt unterhalb der alten Brücke hinter der Fabrik
20	30 m oberhalb der unteren Regulierungsstaumauer, am westlichen Uferweg
21	Ungefähr 80 m oberhalb der unteren Regulierungsstaumauer, am westlichen Okeruferweg
22	Ungefähr 140 m oberhalb der unteren Regulierungsstaumauer, am westlichen Okeruferweg
<i>3. Tonschieferlagen in den dev. Kalken</i>	
24b	siehe Pr.-Nr. 24a (Tabelle 2)
25b	siehe Pr.-Nr. 25a (Tabelle 2)
37	Romkerhaller Wasserfallfelsen, oberhalb der Harzburger Fahrweges (Büdesheimer Schiefer)
64*	Südende Rabenklippe (Stringocephalenkalk)
117	„Okerhalbinsel“, Nordseite über dem 1. Weg (s. auch Abb. 1)

Unmittelbar hinter der 6. Fabrik am Bachbett der Oker befindet sich ein gut aufgeschlossener Kontakt Granit/kalkfreier Calceola-Schiefer. Die Tabelle 3 zeigt die untersuchten Proben.

### III. Der Kahlebergsandstein

Die untersuchten Proben sind in Tabelle 4 aufgeführt. Es wurden im wesentlichen nur Proben aus dem Bereich der Kontaktzone untersucht, da der nicht-metamorphe Kahlebergsandstein zur Zeit im hiesigen Institut von Fräulein H. GÖRZ<sup>21</sup> (Dissertation 1961) gesondert untersucht wird.

Tabelle 4. Der Kahlebergsandstein

Pr.-Nr.	Lokalität	Entfernung vom Granit
a) Proben, außerhalb der Kontaktzone		
100—105	Westliche Talseite des Düsternen Tales, Jagen 15 und 17	
b) Proben, im Bereich der Kontaktzone		
6a/6b	Punkt 53, unterhalb des unteren Kahbergweges . . . . .	etwa 15 m
8	5. Fabrik, westliches Ufer der Oker, Profil zwischen den Adlerklippen und den Granitklippen der 6. Fabrik. . . .	etwa 27 m
9	5. Fabrik, westliches Ufer der Oker, Profil zwischen den Adlerklippen und den Granitklippen der 6. Fabrik . . . .	etwa 44 m
10	5. Fabrik, westliches Ufer der Oker, Profil zwischen den Adlerklippen und den Granitklippen der 6. Fabrik . . . .	etwa 63 m
11a	5. Fabrik, westliches Ufer der Oker, Profil hinter der 5. Fabrik	etwa 17 m
11c'	5. Fabrik, westliches Ufer der Oker, Profil hinter der 5. Fabrik	etwa 6 m
11c''	5. Fabrik, westliches Ufer der Oker, Profil hinter der 5. Fabrik	etwa 4 m
11d	5. Fabrik, westliches Ufer der Oker, Profil hinter der 5. Fabrik	etwa 3,50 m
11e'	5. Fabrik, westliches Ufer der Oker, Profil hinter der 5. Fabrik	Kontakt
11e''	5. Fabrik, westliches Ufer der Oker, Profil hinter der 5. Fabrik	etwa 0,50 m
11e'''	5. Fabrik, westliches Ufer der Oker, Profil hinter der 5. Fabrik	etwa 1,30 m
23	Okerstraße, km 8,1; aufgelassener Steinbruch oberhalb der unteren Regulierungsstaumauer	
23b	30 m oberhalb des unteren Kahbergweges, Profil Kahberg — unterer Kahbergweg	
23c	44 m oberhalb des unteren Kahbergweges	
23e	Oberer Kahbergweg, Schneisenstein 50/53	
23f	Gipfel des Kahberges	
71*	Steinbruch am Waldhaus	
106	Aufgelassener Steinbruch am unteren Ende des Achtermann-tales	
110—116	Kontakt 5. Fabrik, Kontaktstücke Kahlebergsandstein/Granit	

Kontaktstellen Kahlebergsandstein/Okergranit sind häufig und oft über mehrere Meter im Gelände verfolgbar:

- Aufschluß hinter der 5. Fabrik (Okertal).
- Unterhalb des unteren Kahbergweges, Pkt. 53 auf der geologischen Karte.
- Fels am unteren Kahbergweg.

Die Kontaktgrenze ist in allen Fällen scharf und tritt besonders deutlich am frischen Gestein durch einen 5 mm breiten, dunkelgefärbten Saum hervor. In unmittelbarer Nähe des Kontaktes führt der Okergranit zahlreiche bis faustgroße Kahlebergsandsteineinschlüsse, und der Kahlebergsandstein selbst wird häufig von Granitgängen (bis 40 cm mächtig) durchzogen.

### IV. Der Okergranit

Der Okergranit selbst wurde in die Untersuchungen nur einbezogen, um etwaige endomorphe Veränderungen festzustellen. Besonders zahlreich sind schon makroskopisch sichtbare Turmalinsonnen im Gebiet der Granitklippen der



6. Fabrik. Die untersuchten Granitproben sind außer der Probe 122 (Granit mit starker Biotit/Chlorit-Anreicherung; Kontakt an der 5. Fabrik) in den einzelnen Tabellen bei den Kontaktpuben aufgeführt. Eine ausführliche Beschreibung des Okergranits findet man bei H. DENGLER<sup>8</sup> (1956).

### C. Untersuchungsmethoden

Der Mineralbestand der unter B aufgeführten Proben wurde je nach der Beschaffenheit der Gesteine korngößenanalytisch, mikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Mit Hilfe chemischer Analysen soll versucht werden, die Rolle isochemischer und allochemischer Reaktionen bei Mineralneubildungen zu erfassen.

#### I. Aufbereitung

Die Kalke und kalkhaltigen Tonschiefer wurden mit 10%-Monochloressigsäure aufbereitet. Der Kalk geht in Lösung, und die unlöslichen Minerale werden im Rückstand angereichert. Die 10%-Monochloressigsäure kombiniert die Vorteile der Salz- und Essigsäure: Die Kalke werden schnell gelöst (1–2 Tage) wie bei der Salzsäure, und der gewonnene kalkfreie Rückstand wird kaum angegriffen wie bei der Essigsäure. Das  $p_H$  der 10%-Monochloressigsäure beträgt 2–3.

Die Tonschiefer und die Sandsteine wurden ohne vorherige chemische Aufbereitung untersucht.

#### II. Korngrößenanalyse des säureunlöslichen Anteiles der Kalke

Die aus der Aufbereitung mit 10%-Monochloressigsäure gewonnenen Rückstände wurden mit dem im Institut üblichen Verfahren der Korngrößentrennung (quantitative Trennung des Rückstandes in Korngrößenklassen von  $< 2 \mu$  bis  $> 600 \mu$  mit Hilfe des Atterbergverfahrens<sup>6, 7, 25, 30</sup> in einzelne Fraktionen getrennt. Die Korngrößendiagramme der nichtmetamorphen und metamorphen Rückstände sollen diskutiert werden.

#### III. Mikroskopische Untersuchungen

Mit Hilfe von Dünnschliffen und Streupräparaten wurde der Mineralbestand der Gesteine bestimmt. Bei den Sandsteinen wurden quantitative Bestimmungen mit dem Punktzählverfahren nach F. CHAYES<sup>5</sup> (1956) vorgenommen.

#### IV. Röntgenographische Untersuchungen

Mit dem Zählrohrgoniometer Müller-Mikro-III von Philips wurden Textur- und Pulveraufnahmen zur Bestimmung der Minerale angefertigt.

#### V. Chemische Untersuchungen

Um Aussagen über iso- bzw. allochemische Reaktionen während der Kontaktmetamorphose machen zu können, ist eine relativ hohe Anzahl von Analysen erforderlich. Zum direkten Vergleich veränderter und unveränderter Gesteine sollten die Proben aus gleichen stratigraphischen Horizonten ausgewählt werden. Dies ist natürlich wegen der Aufschlußverhältnisse nur bedingt möglich, so daß die einzelnen Analyseergebnisse bei den jeweiligen Gesteinstypen immer zusammenfassend betrachtet werden müssen, um natürliche Schwankungen auszuscheiden.

Bei der chemischen Analyse wurden nur die Elemente berücksichtigt, die maßgeblich an den Mineralneubildungen der Kontaktmetamorphose beteiligt waren: Fe, Ca, Mg, K, Na, dazu Ti, Mn und  $\text{CO}_2$ . Al-, P- und Si-Bestimmungen wurden nicht durchgeführt.

Die Ausführung der Analysen wurde mit einigen Abänderungen nach den Vorschlägen von SHAPIRO-BRANNOCK<sup>42</sup> (1956) und G. SCHWARZENBACH<sup>39</sup> (1957) ausgeführt. Mit Hilfe eines Schwefelsäure-Flußsäure-Aufschlusses erhält man eine Stammlösung, aus der man  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , MnO, CaO, MgO,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  kolorimetrisch, titrimetrisch oder flammenphotometrisch bestimmt. In der Tabelle 5 sind die Elemente und ihre Bestimmungsmethoden angegeben.

Tabelle 5. Die untersuchten Elemente und ihre Bestimmungsmethoden

	Nachgewiesen mit	Methode	Indikator
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Orthophenanthrolin . . . . .	kolorimetrisch	
$\text{TiO}_2$	Tiron . . . . .	kolorimetrisch	
MnO	Oxydation des Mn mit $\text{KJO}_4$ zu Permanganat . . . . .	kolorimetrisch	
CaO	Komplexon . . . . .	titrimetrisch	Murexid
MgO	Komplexon . . . . .	titrimetrisch	Erio Schwarz T
$\text{K}_2\text{O}$		flammenphotometrisch	
$\text{Na}_2\text{O}$		flammenphotometrisch	
FeO	Dichromat . . . . .	titrimetrisch	Diphenylsulfonat
$\text{CO}_2$		volumenometrisch nach KLEINE	

CaO und MgO wurden summentitrimetrisch bestimmt. Die MgO-Werte wurden aus der Differenz der Ca-Titration und der Summentitration des Mg und Ca gewonnen. Alle Werte beziehen sich auf eine bei  $110^\circ$  getrocknete Analysesubstanz, um schwankende Wassergehalte auszuschalten.

## D. Untersuchungsergebnisse

### I. Die Kalke

In diesem Kapitel werden die Untersuchungsergebnisse der in Tabelle 2 aufgeführten Proben dargelegt.

Der Kalkspat ist das häufigste Mineral in den mittel- und oberdevonischen Kalken (bis zu 85% der Gesamtprobe). Sowohl die Lichtbrechung ( $n_0 = 1,658$ ) als auch die röntgenographischen Daten  $[(014) = 3,035 \pm 0,02 \text{ \AA}]$  zeigen, daß es sich um einen Kalkspat ohne nennenswerte Beimengungen von Mg handelt. Die folgenden Ausführungen über Mineralbestand, Korngrößenanalyse und chemische Analyse beziehen sich immer auf die in 10%-Monochloressigsäure unlöslichen Minerale.

**1. Der Mineralbestand des säureunlöslichen Anteiles der nichtmetamorphen Kalke.** Folgende Minerale wurden bestimmt:  $\alpha$ ) Glimmer,  $\beta$ ) Chlorit,  $\gamma$ ) Quarz,  $\delta$ ) Feldspat.

Zu  $\alpha$ ) und  $\beta$ ). Die optischen Daten (Lichtbrechung, Achsenwinkel) der Glimmer und Chlorite überschneiden sich und können nicht zur Unterscheidung herangezogen werden. [Die Doppelbrechung kann zur Unterscheidung ebenfalls nicht benutzt werden, da sich beide Minerale in Streupräparaten auf die Fläche (001) legen und der Gangunterschied von  $n_z - n_y$  beider Minerale fast gleich ist.]

Die Lichtbrechung der Glimmer und Chlorite liegt zwischen  $n=1,58$  und  $n=1,61$ ; der Achsenwinkel ist klein ( $< 50^\circ$ ) und der optische Charakter immer (—). In den Fraktionen 60–200  $\mu$  erscheinen die Chlorite und Glimmer noch als Einzelminerale.

Mit Hilfe der Basisreflexe (001) an Texturaufnahmen sind die Chlorite und Glimmer einwandfrei zu unterscheiden. Bei den Glimmern handelt es sich um gut kristallisierten (scharfe, schmale Reflexe) Muskovit [die dioktaedrischen Glimmer haben einen relativ starken (004)-Reflex (Intensität 5–6), während bei den trioktaedrischen Glimmern der (004)-Reflex nur sehr schwach ist (Intensität 1–2)]. Die Chlorite sind eisenreich [(001)-Reflex im Verhältnis zum (002)-Reflex schwach <sup>4, 25</sup>]. Beim Erhitzen auf 500° C wurde ein Ansteigen der Intensität des Reflexes (001) beobachtet, während die Intensität des Reflexes (002) stark abnimmt <sup>4, 25</sup>. Wahrscheinlich handelt es sich bei den Chloriten um Delessit (Diagramm der Chlorite in Tröger-Tabellen 1956).

Zu  $\gamma$ ). Der Quarz ist nicht idiomorph und oft von Chloritkrusten überzogen. Er tritt in allen Fraktionen auf.

Zu  $\delta$ ). In den nichtmetamorphen Kalken befindet sich im wesentlichen Albit; einzelne Kristalle zeigen deutlich Zwillinglamellierung; sie sind nicht idiomorph. Die Lichtbrechung beträgt für  $n_z = 1,534$  bis 1,536.

Der im Gelände so auffallende Kellwasserkalk (Schwarzfärbung durch organische Substanz) zeigt keinen abweichenden Mineralbestand.

## 2. Der Mineralbestand des säureunlöslichen Anteiles der metamorphen Kalke.

Hier konnten mehrere für die Kontaktmetamorphose von Kalken typische Minerale bestimmt werden:  $\alpha$ ) Diopsid,  $\beta$ ) Prehnit,  $\gamma$ ) Granat,  $\delta$ ) Vesuvian,  $\epsilon$ ) Feldspat; dazu teilweise als „Zeugenminerale“ der ehemals nichtmetamorphen Kalke:  $\zeta$ ) Chlorit,  $\eta$ ) Glimmer,  $\theta$ ) Quarz.

Zu  $\alpha$ ). Der Diopsid tritt als selbständiges Mineral in allen Fraktionen auf. Er ist aber auch in Einschlüssen in den weiter unten zu besprechenden Mineralen Prehnit und Granat zu finden. Die Lichtbrechung beträgt für  $n_z' = 1,690$  bis 1,703. Genaue Lichtbrechungsbestimmungen sind durch zahlreiche Einschlüsse im Diopsid erschwert. Achsenwinkelmessungen waren nicht möglich, weil die Körner zu klein sind. Die  $d$ -Werte der Pulveraufnahmen stimmen praktisch mit den von P.C. ZWAAN <sup>54</sup> (1954) veröffentlichten Werten eines Diopsides vom Zillertal überein. Die Lichtbrechung entspricht einem hedenbergitischen (etwa 15–20%) Diopsid.

Zu  $\beta$ ). Der Prehnit ist immer mit Granat vergesellschaftet und zeigt zahlreiche Diopsideinschlüsse. Er ist farblos und ohne Eigengestalt, im Dünnschliff zeigt er manchmal die für den Prehnit typische strahlige Ausbildung. Seine optischen Daten:  $n_z' = 1,633$ ; max. Doppelbrechung: etwa 0,025; Spaltbarkeit nach (001) vollkommen, nach {110} schlecht; gerade Auslöschung; 2 Vz.

Danach ist es ein Al-Prehnit (Tröger-Tabellen 1956). Ein genaues Röntgendiagramm kann nicht beigefügt werden, da die Reflexe des Prehnites mit denen von Granat und Diopsid zu häufig koinzidieren.

Zu  $\gamma$ ). Die Fundpunkte der Granate wurden bereits im Abschnitt der Probenahme der mittel- und oberdevonischen Kalke aufgeführt. Die Granate sind meist schon makroskopisch sichtbar, die größten Kristalle erreichen einen Durchmesser

von 3 mm, ihre Farbe ist schwach bräunlich. Als einzige kristallographische Form tritt das Rhombendodekaeder {110} mit deutlichem Zonarbau auf.

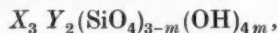
Im Dünnschliff ist der Granat farblos, ganz deutlich tritt hier der bereits makroskopisch sichtbare Zonarbau hervor (2–3 Anwachszone). Ebenso wie der Prehnit führt der Granat zahlreiche Diopsideinschlüsse. Der Brechungsquotient der Granate beträgt  $n = 1,769$ .

Die Gitterkonstante  $a_0$  wurde mit  $11,87 \text{ \AA}$  bestimmt. Die Zusammensetzung der Granate wurde mittels Lichtbrechung und Gitterkonstante  $a_0$  nach A.

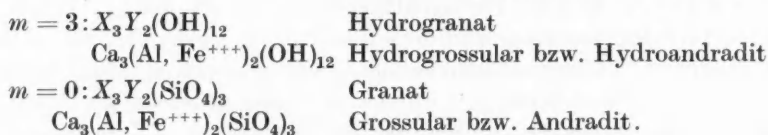
SRIRAMADAS<sup>43</sup> (1957) bestimmt. Danach handelt es sich um ein Mischglied der Grossular-Andradit-Reihe mit 20–25% Andradit- und 75–80% Grossularkomponente. Diese Zusammensetzung gilt für alle Fundpunkte, da Lichtbrechung und  $d$ -Werte der Granate aus den einzelnen Fundpunkten sehr gut übereinstimmen.

Tabelle 6 zeigt die  $d$ -Werte des Granates der Rabenklippe.

Weiterhin mußte nachgeprüft werden, ob die gefundenen Granate der Mischkristallreihe Granat-Hydrogranat angehören. Die allgemeine Formel lautet wie folgt für die Mischkristallreihe Granat-Hydrogranat [H. S. YODER, jr.<sup>51</sup> (1950) sowie<sup>17, 18</sup>]:



wobei  $X = \text{Ca}$ ,  $Y = \text{Al}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$  sein kann. Für die Endglieder ( $m = 3$  und  $m = 0$ ) gelten:



C. H. SCHMITT<sup>38</sup> (1957) bestimmt Glieder dieser Mischreihen mit Hilfe der Gitterkonstante  $a_0$  und des Intensitätsverhältnisses  $I_{(220)}/I_{(611)}$ .

Die Granate der westlichen Kontaktzone des Okergranites sind nach der Bestimmungsmethode von C. H. SCHMITT wasserfreie Glieder der Mischkristallreihe Grossular-Andradit. Wasserbestimmungen nach PENFIELD bestätigten das röntgenographische Ergebnis (0,35%  $\text{H}_2\text{O}^+$ ).

Die anomale Doppelbrechung mit Felderteilung wurde bereits von C. KLEIN<sup>28</sup> (1887) an den Granaten der Rabenklippe beschrieben. Die zeitliche Entstehung dieser häufigen Erscheinung wird von C. KLEIN<sup>27, 28</sup> (1883 und 1887) und V. M. GOLDSCHMIDT<sup>22</sup> (1911) in die Wachstumsperiode gelegt. Nach GOLDSCHMIDT handelt es sich um Folgeerscheinungen isomorpher Mischkristallbildungen. Er beobachtet allerdings auch Ausnahmen, also Mischkristalle ohne anomale Doppelbrechung und Felderteilung.

Tabelle 6. Die  $d$ -Werte des Granates der Rabenklippe

( $h k l$ )	$\Theta \text{ CuK}\alpha$	$d \text{ \AA}$	$I^*$
400	15,03	2,970	<i>m</i>
420	16,87	2,654	<i>st</i>
332	17,71	2,532	<i>s</i>
422	18,52	2,425	<i>s</i>
510/431	19,32	2,328	<i>s</i>
521	20,80	2,169	<i>s</i>
440	21,52	2,100	<i>ss</i>
611/532	23,56	1,927	<i>s</i>
620	24,22	1,878	<i>ss</i>
444	26,70	1,714	<i>s</i>
640	27,87	1,648	<i>sm</i>
642	29,04	1,587	<i>sm</i>
800	31,25	1,485	<i>s</i>
840	35,46	1,328	<i>s</i>
842	36,47	1,296	<i>s</i>

\*  $I$  Intensität (geschätzt), *st* stark, *m* mittel, *sm* schwach—mittel, *s* schwach, *ss* sehr schwach.

Vielleicht spielt bei dieser Erscheinung die Wachstumsgeschwindigkeit eine nicht unerhebliche Rolle.

δ) Vesuvian ist nicht häufig und konnte nur in einer Probe (65\*) eindeutig nachgewiesen werden. Er besitzt keine Einschlüsse.

ε) Feldspat. Der Feldspat tritt ohne Eigengestalt auf. Die Lichtbrechung wurde mit  $n_z = 1,527-1,528$  bestimmt. Achsenwinkelmessungen waren wegen der geringen Korngröße der Feldspäte nicht möglich. Es handelt sich sicher um Na-reiche Orthoklase (Anorthoklas); denn sowohl Röntgendaten als auch chemische Analyse erlauben keinen reinen K-Feldspat oder Na-Feldspat [bei den  $d$ -Werten treten für Albit und „Orthoklas“ spezifische Reflexe auf; für einen reinen K-Feldspat sind die Na-Werte zu hoch (s. chemische Analyse der Kalke)]. Auf jeden Fall ist der Chemismus der Feldspäte im säureunlöslichen Anteil der kontaktmetamorphen Kalke ein anderer als der im säureunlöslichen Anteil der nichtmetamorphen Kalke (Albit).

ζ), η), θ). Als Rest des Mineralbestandes der nichtmetamorphen Kalke treten noch Chlorit, Glimmer und Quarz auf. Die oben erwähnte Fleckenbildung (Abb. 3) der kontaktmetamorphen Kalke beschränkt sich nicht nur auf Farbunterschiede, sondern der Mineralbestand der dunklen (reich an organischer Substanz) und hellen (praktisch frei von organischer Substanz) Partien unterscheidet sich auffällig. So zeigt die Probe 119, die in einen dunklen (119s) und einen hellen (119w) Anteil zerlegt wurde, folgende Unterschiede:

119s	119w
Feldspat	(Feldspat)
(Granat)	Granat
Diopsid	(Diopsid)
Quarz	Quarz
( ): nur ganz untergeordnet vorhanden.	

Die Unterschiede im Mineralbestand werden durch die getrennt durchgeführte chemische Analyse von 119s und 119w bestätigt.

**3. Korngrößenverteilung des säureunlöslichen Anteiles der nichtmetamorphen und metamorphen Kalke.** Es wurden die säureunlöslichen Minerale von drei nicht-metamorphen (Pr.-Nr. 55, 56, 57) und drei metamorphen Kalken (Pr.-Nr. 35, 36a, 38) auf ihre Korngröße untersucht. Es galt festzustellen, ob sich die Korngröße dieser Minerale durch die Wirkung der Kontaktmetamorphose ändert. Die Korngrößenanalyse gibt allerdings nur einen halbquantitativen Überblick, da in den Fraktionen  $> 60 \mu$  Aggregate auftreten.

Diese Aggregate sind innige Verwachsungen von Chlorit und Glimmer mit eingestreuten Quarz- und Feldspätkörnern in den nichtmetamorphen Kalken und Diopsid-Feldspat-Verwachsungen in den metamorphen Kalken. Sie können mit den herkömmlichen Methoden nicht in ihre Einzelminerale getrennt werden.

In Tabelle 7 ist der Anteil der säureunlöslichen Minerale der nichtmetamorphen und metamorphen Kalke eingetragen. Abb. 4 zeigt die daraus abgeleiteten Blockdiagramme.

Die Tabelle 7 und die daraus abgeleiteten Blockdiagramme zeigen folgendes:

1. In den nichtmetamorphen Proben sind die  $< 2 \mu$ -Fraktionen viel größer als in den metamorphen Proben.

Tabelle 7. Die %-Verteilung der Minerale auf die einzelnen Fraktionen

Fraktion	Nichtmetamorph			Metamorph		
	55	56	57	36a	38	35
> 632 $\mu$ $\varnothing$	0,7	1,0	3,7	10,9	8,1	10,3
632—200 $\mu$ $\varnothing$	6,0	5,8	9,8	2,5	15,8	8,0
200—63,2 $\mu$ $\varnothing$	16,0	13,4	15,3	3,8	25,0	19,3
63,2—20 $\mu$ $\varnothing$	24,0	27,4	26,0	30,6	23,7	26,5
20—6,3 $\mu$ $\varnothing$	23,6	25,9	22,1	35,8	17,5	19,5
6,3—2 $\mu$ $\varnothing$	12,6	12,9	11,9	12,9	7,4	13,0
< 2 $\mu$ $\varnothing$	17,1	13,6	11,2	3,5	2,5	3,4

2. Die > 632  $\mu$ -Fraktionen sind dagegen in den metamorphen Proben viel größer als in den nichtmetamorphen Proben.

Daraus geht eine deutliche Kornvergrößerung der säureunlöslichen Anteile der kontaktmetamorphen Kalke hervor.

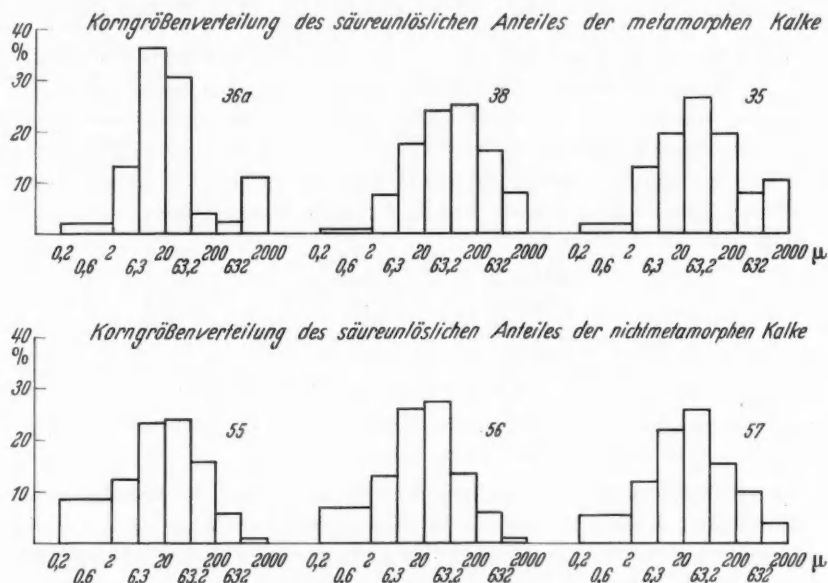


Abb. 4 (Siehe Zeichnung)

Über die mengenmäßige Verteilung der einzelnen Minerale kann folgendes gesagt werden:

1. Die säureunlöslichen Minerale der nichtmetamorphen Kalke. a) Der Chlorit- und Glimmergehalt nimmt nach den gröberen Fraktionen hin ab. Der Chlorit ist häufiger als Glimmer. b) Der Quarzgehalt nimmt nach den gröberen Fraktionen hin zu, während der Feldspatgehalt fast konstant bleibt oder nur geringfügig zunimmt.

2. Die säureunlöslichen Minerale der metamorphen Kalke. a) Der Chlorit- und Glimmergehalt nimmt nach den gröberen Fraktionen hin ab und ist über > 20  $\mu$  (Glimmer) bzw. über > 60  $\mu$  (Chlorite) gleich Null. Auch hier ist der Chlorit häufiger als der Glimmer. b) Der Quarzgehalt nimmt nach den gröberen Fraktionen hin ab oder bleibt konstant. c) Der Feldspatgehalt nimmt nach den



größeren Fraktionen hin zu oder bleibt konstant. d) Der Diopsidgehalt nimmt nach den größeren Fraktionen hin zu.

Ein Vergleich der korngrößenanalytisch untersuchten Proben zeigt folgendes:

Mineral	nichtmetamorph → metamorph
Quarz	Abnahme
Chlorit, Glimmer	Abnahme
Feldspat	Neubildung
Diopsid	Neubildung

**4. Chemische Teilanalysen und Mineralzusammensetzung der mittel- und oberdevonischen Kalke.** In Tabelle 8 sind die untersuchten Proben mit den einzelnen Analysenwerten eingetragen. Die Analysen wurden von dem in Monochloressigsäure unlöslichen Anteil angefertigt. Die CO<sub>2</sub>-Bestimmungen wurden mit der Gesamtprobe ausgeführt. Der CaCO<sub>3</sub>-Gehalt konnte aus den CO<sub>2</sub>-Werten berechnet werden, da in allen Fällen das Karbonat als reiner Kalkspat vorliegt.

Tabelle 8. Die Teilanalysen des säureunlöslichen Anteiles der Kalke (in Prozent)

	55	56	57	132	35	36 a	38	67	119 s	119 w	124 a	124 c
	Nichtmetamorph				Metamorph							
FeO	4,0	4,0	6,7	2,7	4,0	3,6	2,9	n. b.	4,0	1,5	3,1	2,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	1,6	1,6	2,7	1,0	1,4	1,2	n. b.	0,9	3,8	2,5	2,7
TiO <sub>2</sub>	0,8	0,7	0,7	0,8	0,7	0,8	0,9	0,5	0,6	0,6	0,7	0,8
K <sub>2</sub> O	3,6	3,3	2,9	3,7	2,4	3,8	2,3	4,4	1,6	0,1	3,5	3,6
Na <sub>2</sub> O	1,0	2,0	0,2	0,5	2,1	1,3	1,8	0,4	4,2	0,1	0,7	0,7
CO <sub>2</sub>	32,3	32,5	30,4	12,1	31,6	35,0	27,5	36,8	35,9	13,6	1,6	1,4
CaCO <sub>3</sub>	73,4	74,0	69,1	27,0	71,9	79,6	62,5	83,7	81,6	30,8	3,7	3,2

Besonders interessant sind die unterschiedlichen FeO-, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, K<sub>2</sub>O- und Na<sub>2</sub>O-Werte der Proben 119s und 119w. Hierin spiegelt sich deutlich der unterschiedliche Mineralbestand beider Proben wider. Der hohe Na<sub>2</sub>O-Gehalt der Probe 119s ist auf einen hohen Albitgehalt zurückzuführen, der sonst in anderen metamorphen Kalkproben nicht gefunden wurde.

Quantitative Werte über die Mineralverteilung in den einzelnen Proben konnten nicht ermittelt werden, da sowohl eine Auszählung als auch eine Berechnung des Mineralbestandes wegen Mineraleinschlüsse und Mineralverwachsungen nicht möglich ist. So wurde in Tabelle 9 nur das Auftreten (+) oder das Fehlen (–) der Minerale vermerkt.

Tabelle 9. Die Mineralzusammensetzung der chemisch untersuchten Proben

Pr.-Nr.	Quarz	Plag.	Orth.	Chl.	Musk.	Diop.	Gran.	Prehn.
55	+	+	–	+	+	–	–	–
56	+	+	–	+	+	–	–	–
57	+	+	–	+	+	–	–	–
132	+	+	–	+	+	–	–	–
35	+	–	+	+	+	+	–	–
36 a	+	–	+	+	+	+	–	–
38	+	–	+	+	+	+	–	–
67	+	–	+	+	+	+	–	–
119 s	+	+	–	–	–	+	–	–
119 w	+	–	–	–	–	+	+	–
124 a	–	–	+	–	–	+	+	+
124 c	–	–	+	–	–	+	+	+

Folgende allgemeine Gesichtspunkte können aus den Untersuchungen abgeleitet werden:

1. Die säureunlöslichen Minerale der nichtmetamorphen Kalke reagierten ohne nachweisbare Stoffzufuhr von außen mit dem im Überschuß vorhandenen  $\text{CaCO}_3$  unter Bildung von Ca-Silikaten. Dabei wurden der Muskovit, Chlorit und Quarz bei den Reaktionen teilweise oder vollkommen umgesetzt. Die Probe 119 zeigt, daß gewisse Stoffwanderungen im Gestein zu gewissen Anreicherungen führten, die sich in einem unterschiedlichen Mineralbestand widerspiegeln (Pr.-Nr. 119s und 119w).

2. Es entstanden zwei Typen kontaktmetamorpher Kalkhornfelse. a) Diopsid-Orthoklas-Hornfelse mit noch teilweise vorhandenen Mineralen (Quarz, Chlorit, Muskovit) der nichtmetamorphen Kalke. Im Bereich der westlichen Kontaktzone sind alle Kalke zu diesem Gesteinstyp umgewandelt. b) Prehnit-Granat-Hornfelse mit eingeschlossenem Diopsid und Feldspat, bei denen praktisch keine Minerale der nichtmetamorphen Kalke mehr vorhanden sind. Dieser Typ beschränkt sich auf die oben angeführten Granatfundpunkte.

3. Eine zonare Gliederung der Kalke konnte nicht vorgenommen werden, da ein direkter Granit-Kalkkontakt nicht aufgeschlossen ist. Ebenso gestatten die Granat-Prehnit- und Diopsid-Orthoklas-Hornfelse keine systematische Zonengliederung, da die Granat-Prehnit-Hornfelse nur lokal in kleinen, begrenzten Vorkommen auftreten.

## II. Die Tonschiefer

Die Tabelle 3 zeigt die untersuchten Tonschieferproben.

1. Die Calceola-Schiefer. a) *Der Mineralbestand der kalkhaltigen Calceola-Schiefer.* Die kontaktmetamorphen Calceola-Schiefer waren ursprünglich kalkhaltige Tonschiefer; der qualitative Mineralbestand entsprach dem der mittel- und oberdevonischen nichtmetamorphen Kalke, so daß praktisch die gleichen Mineralneubildungen wie bei den veränderten mittel- und oberdevonischen Kalken vorliegen. Allerdings erkennt man im Mineralbestand (Quarz und Feldspat) auch deutlich den ursprünglichen Tonschiefercharakter der Proben. Folgende Minerale wurden bestimmt:  $\alpha$ ) Quarz,  $\beta$ ) Feldspat,  $\gamma$ ) Diopsid,  $\delta$ ) Chlorit,  $\epsilon$ ) Glimmer,  $\zeta$ ) Pyrit.

Zu  $\alpha$ ). Im Gegensatz zu den metamorphen Kalken ist der Quarz in größeren Mengen vorhanden. Der Quarz weist deutlich auf den Tonschiefercharakter der Calceola-Schiefer hin.

Zu  $\beta$ ). Es wurde sowohl Plagioklas (Albit-Oligoklas) mit deutlicher Zwillinglamellierung als auch Anorthoklas bestimmt. Der Plagioklas stammt wahrscheinlich aus dem unveränderten Mineralbestand der Calceola-Schiefer, während der Anorthoklas als Neubildung zu deuten ist.

Zu  $\gamma$ ). Der Diopsid ist auch hier das typische Neubildungsmineral. Er ist körnig in seiner Ausbildung und deutlich an seiner hohen Doppelbrechung zu erkennen. Die Lichtbrechung liegt für  $n_z$  bei 1,703.

Zu  $\delta$ ) und  $\epsilon$ ). Chlorit tritt im Gegensatz zu Glimmer (Muskovit) in allen Proben auf.

Zu  $\zeta$ ). Ganz besonders interessant ist der hohe Pyritgehalt. Die Reste von Calceola-Korallen sind oft pyritisiert.

b) *Der Mineralbestand der kalkfreien Calceola-Schiefer.* Neben neugebildetem  $\alpha$ ) Biotit treten hier als weitere Neubildungen folgende Minerale auf:  $\beta$ ) Chlorit,  $\gamma$ ) Turmalin,  $\delta$ ) Pyrit,  $\epsilon$ ) Granat,  $\zeta$ ) Feldspat.

Neben diesen Neubildungen kommen natürlich Quarz, Feldspat (Albit), Muskovit und Chlorit als typische Minerale der Tonschiefer hinzu.

Zu  $\alpha$ ). Biotit. 1. In größeren Kristallen: Die maximale Größe beträgt ungefähr 0,2 mm [gemessen an Schnitten  $\parallel$  zur Spaltbarkeit (001)]. Die optischen Daten:  $n_z = 1,660$ ; Pleochroismus:  $x$  farblos,  $y$  rotbraun,  $z$  rotbraun; optischer Charakter: einachsig oder nahezu einachsig (—). Auch hier handelt es sich wie bei den metamorphen Kulmtonschiefern um Lepidomelan. Sehr häufig sind bei ihnen pleochroitische Höfe, die von kleinen, eingelagerten Zirkonkörnern verursacht werden. Gut sichtbar sind sie in den Schnittlagen  $xz$  und  $yz$ .



Abb. 5. Turmalindruse mit Pyritmantel in kalkfreiem Calceola-Schiefer. 6. Fabrik, unmittelbar am Bachbett der Oker. Deutlich sichtbar sind hier auch eingestreute Chloritkristalle. X-Nicols, Vergrößerung 75  $\times$

2. In der feinkörnigen Tonschiefergrundmasse: Hier sind es kleinere Kristalle, die innig mit Chlorit verwachsen sind.

Zu  $\beta$ ). Chlorit. Die optischen Daten beziehen sich nicht auf den in der Grundmasse reichlich vorhandenen Chlorit, sondern auf die großen (bis 1 mm), neugebildeten Kristalle. Lichtbrechung:  $n_z = 1,628$ ; Pleochroismus:  $x$  blaßgrün,  $y$  olivgrün,  $z$  olivgrün; optischer Charakter:  $z$  liegt  $\parallel$  der Spaltbarkeit, folglich ist  $x$  die spitze Bisektrix, der optische Charakter somit (—); die Doppelbrechung liegt ungefähr bei  $\pm 0,005$ . Alle Daten sprechen für einen Diabantit.

Es wurden auch Verwachsungen von Chlorit und Biotit auf der Fläche (001) beobachtet.

Zu  $\gamma$ ). Der Turmalin kommt sowohl im benachbarten Granit als auch im kontaktmetamorph veränderten Sedimentgestein vor. Die optischen Daten des Turmalines beziehen sich auf das Vorkommen im Sedimentgestein. Lichtbrechung:  $n_0 = 1,662$ ; Pleochroismus:  $e$  farblos bis blaßgrünbraun,  $o$  gelbbraun bis olivbraun; einachsig (—); ungefähre Doppelbrechung:  $\Delta = 0,022 - 0,025$ . Der Turmalin zeigt Siebstruktur, die „Sieblöcher“ sind Quarzkörner der Grundmasse. Meist tritt der Turmalin in kleinen Hohlräumen auf und wird oft von einem Pyritmantel umgeben (Abb. 5). Der größte gemessene Turmalinkristall mit

Pyritmantel (gemessen in Richtung der kristallographischen  $c$ -Achse) ist 2 mm groß.

Die Siebstruktur und Größe weisen deutlich auf die sekundäre Natur des Turmalins hin, offensichtlich handelt es sich hier um eine pneumatolytische Imprägnation, vom Granit ausgehend, im kleinsten Rahmen (die Turmaline im Sedimentgestein wurden nur im Bereich der 6. Fabrik gefunden).

Zu  $\delta$ ). Das Gestein ist sehr reich an Pyrit. Teilweise bildet er die Ummantelung vom Turmalin, oder er füllt selbständig kleinere Hohlräume aus, oder er ist unregelmäßig über das gesamte Gestein verteilt. Die maximale Größe der Pyritkristalle beträgt 0,6 mm.

Zu  $\varepsilon$ ). Nicht nur in den metamorphen Kalken wurde Granat bestimmt, sondern auch in den kalkfreien Calceola-Schiefern mit ihrer typischen Chlorit-Glimmer-Grundmasse. Die Lichtbrechung dieser Granate liegt bei ungefähr  $n = 1,80$ . Die Granate zeigen Siebstruktur und sind meist idiomorph ausgebildet, als einzige kristallographische Form liegt auch hier nur das Rhombendodekaeder vor. Genauere Angaben über den Chemismus können hier nicht gemacht werden, da es sich nur um einzelne Einsprenglinge (bis 0,25 mm groß) handelt.

Zu  $\zeta$ ). In unmittelbarer Nähe des Kontaktes konnte mit Hilfe der Lichtbrechung Plagioklas mit einem An-Gehalt von 10–15% ermittelt werden. In seiner Lichtbrechung unterscheidet sich dieser nur geringfügig vom Quarz, so daß eine einwandfreie Unterscheidung beider Minerale im Dünnschliff nur mit Hilfe des Achsenwinkels zu erreichen ist. Die Auslöschung der Plagioklase wirkt verwaschen und wandert vom Rande ins Innere der Kristalle; teilweise liegen auch Zwillinge mit sehr undeutlichen Verwachsungsflächen vor.

**2. Die Tonschieferlagen in devonischen Kalken.** Mineralogisch und petrographisch gesehen tritt hier nichts Neues auf. Sie gleichen den metamorphen, kalkhaltigen Calceola-Schiefern, wenn es kalkhaltige Tonschiefer sind, oder sie gleichen den kalkfreien, kontaktmetamorphen Tonschiefern, wenn es sich um kalkfreie Tonschieferschichten handelt.

**3. Die Kulmtonschiefer.** *a) Der Mineralbestand der nichtmetamorphen Kulmtonschiefer.* Folgende Minerale wurden bestimmt:  $\alpha$ ) Quarz,  $\beta$ ) Feldspat,  $\gamma$ ) Chlorit,  $\delta$ ) Glimmer,  $\varepsilon$ ) Erz.

Die geringe Korngröße und die starke Schwarzfärbung der Gesteine erschweren die Bestimmung des Mineralbestandes.

Zu  $\alpha$ ). Die in die Chlorit-Glimmer-Grundmasse regellos eingestreuten Quarzkörner sind kantig und wenig gerundet. Die Mengenverhältnisse der Quarze in den einzelnen Proben können sehr stark schwanken.

Zu  $\beta$ ). Bei den Feldspäten handelt es sich um saure Plagioklase (Albit-Oligoklas), die mit ihrer Zwillingslamellierung leicht zu erkennen sind. Der Anteil der sauren Feldspäte ohne Zwillingslamellierung kann bei geringer Korngröße leicht unterschätzt werden, da sie dann ähnliche optische Eigenschaften (Lichtbrechung, Doppelbrechung) wie der Quarz haben. Die einzelnen Körner sind kantig. Serizitisierte und chloritisierte Plagioklase wurden nicht beobachtet. Ebenso spielt Orthoklas keine Rolle.

Zu  $\gamma$ ). Die Unterscheidung von Chlorit und Glimmer macht bei den Tonschiefern in Dünnschliffen keine Schwierigkeit. Der Chlorit der Tonschiefer ist

eisenreich und gut kristallisiert, er ist im Vergleich zum Glimmer immer das häufigere Mineral.

Zu  $\delta$ ). Feine, farblose, oft gekrümmte Muskovitschuppen zeigen die spez. Daten der Muskovite (Lichtbrechung, Doppelbrechung, optischer Charakter). Biotit ist in den nichtmetamorphen Tonschiefern nur von untergeordneter Bedeutung.

Zu  $\epsilon$ ). In vielen Fällen wurde Pyrit beobachtet.

Im Dünnschliff kann man praktisch immer die gleiche Struktur der nicht-metamorphen Kulmtonschiefer beobachten: In der dichten, verfilzten Chlorit-Glimmer-Grundmasse sind einzelne, relativ frische Quarz- und Feldspatbruchstücke eingestreut, so daß alle Glieder vom sandigen bis zum „sandarmen“ Tonschiefer vorhanden sind.

*b) Der Mineralbestand der metamorphen Kulmtonschiefer.* Bei den metamorphen Tonschiefern kann unterschieden werden zwischen:

1. Tonschiefern mit gleichem Mineralbestand wie die nichtmetamorphen Tonschiefer. Sie unterscheiden sich von ihnen durch Struktur, größere Härte und geringere Spaltbarkeit.

2. Tonschiefern mit typischen Mineralneubildungen. Das sind dichte, dunkelgefärbte Hornfelse, die keine Spaltbarkeit mehr zeigen.

Neben den bei den nichtmetamorphen Tonschiefern besprochenen Mineralen treten  $\alpha$ ) Biotit,  $\beta$ ) Cordierit als Neubildungen auf.

Zu  $\alpha$ ). Die optischen Daten des Biotites: Lichtbrechung:  $n_z = 1,656-1,660$  (genaue Bestimmung durch starke Eigenfarbe erschwert); Pleochroismus:  $x$  farblos,  $y$  rotbraun,  $z$  rotbraun; optischer Charakter: einachsig oder nahezu einachsig (—). Maximale Größe [gemessen wurde  $\parallel$  der Spaltbarkeit (001)]:  $\sim 0,1$  mm. Nach den optischen Daten ist es ein eisenreicher Biotit (Lepidomelan). Er kann bis zu 25% der Gesteinszusammensetzung erreichen.

Zu  $\beta$ ). Cordierit konnte nur röntgenographisch mit seinen spezifischen Reflexen (8,63; 4,13; 3,14; 3,07 Å) nachgewiesen werden. Mikroskopisch konnte er nicht bestimmt werden, da bei der geringen Korngröße die optischen Reaktionen (Achsenwinkel, Pleochroismus), die zur einwandfreien Unterscheidung des Cordierites vom Quarz dienen, nicht durchgeführt werden können. Ein großer Teil des Cordierites ist sicher zu Pinit (Pseudomorphose von Muskovit nach Cordierit) und Chlorit umgewandelt, wie es bereits KOCH (1888) beobachtete.

*c) Beschreibung von typischen Strukturen bei den kontaktmetamorphen Tonschiefern* (Abb. 6). Hierbei handelt es sich um Strukturen, die sowohl bei den metamorphen Kulmtonschiefern als auch bei den metamorphen Calceola-Schiefern vorkommen. Diese Strukturen wurden nur im Bereich der Kontaktzone an Tonschiefern beobachtet. Die Strukturen werden durch eine Anreicherung von Muskovit in Flecken hervorgerufen. Die „Muskovitflecken“ werden durch chloritreiche Partien umsäumt. Sichtbar wird diese Anordnung der Minerale mit Hilfe gekreuzter Nicols auf Grund der unterschiedlichen Doppelbrechung von Muskovit und Chlorit. Der Chlorit kann mit Biotit vergesellschaftet sein.

*d) Chemische Teilanalysen und halbquantitativer Mineralbestand der Tonschiefer.* Die Tabellen 10a und 10b zeigen die untersuchten Proben mit den einzelnen Analyseergebnissen.

Bei den Proben 50 und 68/69 handelt es sich um den in 10%-Monochloressigsäure unlöslichen Mineralbestand.



Alle Werte beziehen sich auf eine bei 110° getrocknete Analysensubstanz.

Aus den einzelnen Bestimmungen sieht man deutlich, daß die Schwankungen der einzelnen Werte in den jeweilig zusammengefaßten Proben relativ groß sind. Bis auf eine Ausnahme (Pr.-Nr. 14) liegen die Werte in einem Bereich, der nicht gestattet, irgendeine Stoffzufuhr vom Granit anzunehmen. Alle Mineralneubildungen (Biotit, Cordierit, Chlorit) der Tonschieferhornfelse können praktisch aus Reaktionen des nichtmetamorphen Mineralbestandes entstanden sein. Dabei kommt das K der neugebildeten Biotite aus dem Muskovit und das Mg und Fe aus dem Chlorit der nichtmetamorphen Tonschiefer.

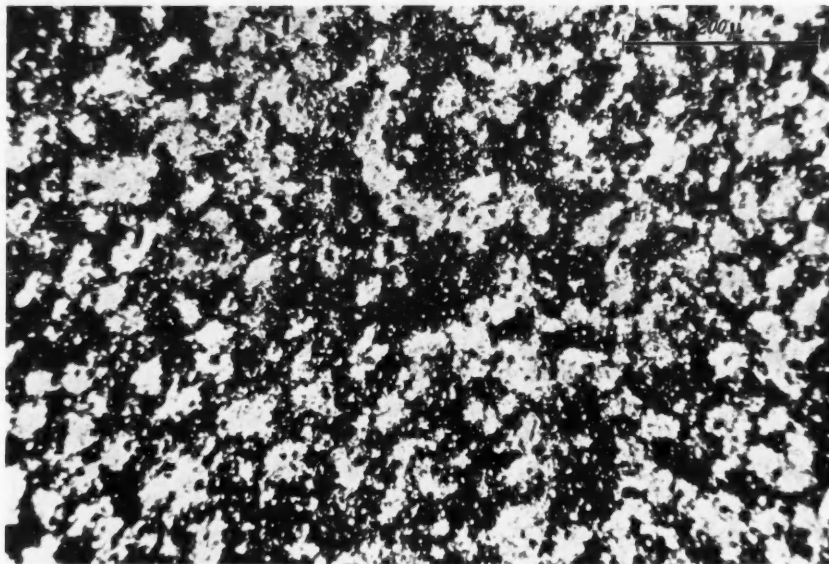


Abb. 6. Kontaktmetamorpher „Fleckenschiefer“. X-Nicols, Vergrößerung 75 ×

Die Probe 14 (aus unmittelbarer Kontaktnähe, maximal 5 cm vom Granit entfernt) zeigt einen besonders hohen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Wert, der auf einen überdurchschnittlich hohen Plagioklasgehalt (um 40%) zurückzuführen ist. Die benachbarten Proben zeigen normale Alkaliwerte, so daß von einer Na-Zufuhr nur im kleinsten Rahmen gesprochen werden kann.

Ähnliche Erscheinungen wurden am Kontakt Granit/Kahlbergsandstein beobachtet.

Auch bei der quantitativen Bestimmung des Mineralbestandes der Tonschiefer ergaben sich große Schwierigkeiten. Hier sind es die geringe Korngröße der Minerale und die innige Verwachsung von Chlorit und Glimmer, die keine Auszählung der einzelnen Minerale gestatten. Ebenso wie bei den Kalken kann der Berechnung aus typischen Elementen keine große Bedeutung beigemessen werden, da auch hier einzelne Elemente in mehreren Mineralen vorkommen (z.B. K im Muskovit, Biotit und Orthoklas). Deshalb können die in Tabelle 11 angegebenen %-Gehalte nur als Richtwert gelten.

Folgende allgemeine Gesichtspunkte können aus den Untersuchungen abgeleitet werden:



1. Aus den Tonschiefern entstanden Tonschieferhornfelse. Zwei Typen können unterschieden werden: a) In unmittelbarer Nähe des Granites bildeten sich Biotit-

Tabelle 10a. Die Teilanalysen der Calceola-Schiefer (in Prozent)

	12	13	14	16	18	50	68/69	25a
	Kalkfreier Calceola-Schiefer					Kalkhaltig		Tonschiefer-schicht
FeO	4,6	4,6	5,9	4,4	4,4	5,1	2,9	1,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	2,2	1,0	2,5	2,7	2,3	4,0	5,4
TiO <sub>2</sub>	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,8	0,7	0,8
K <sub>2</sub> O	4,4	4,2	0,9	4,5	4,5	4,4	4,3	2,7
Na <sub>2</sub> O	1,8	1,5	4,6	1,0	1,1	1,3	1,8	2,7
CO <sub>2</sub>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	11,0	14,2	n. b.
CaCO <sub>3</sub>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	24,9	32,2	n. b.

Tabelle 10b. Die Teilanalysen der Kulmtonschiefer (in Prozent)

	42	42a	43	43a	33	33a	39	40a	34	46	41
	Unveränderte Tonschiefer				Tonschiefer mit Biotitbildung				„Fleckenschiefer“		
FeO	4,4	3,6	5,6	4,4	5,8	5,4	6,3	5,2	3,8	5,2	4,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7	2,9	1,9	2,9	1,4	1,2	1,2	1,3	2,9	1,4	2,3
TiO <sub>2</sub>	0,8	0,9	0,9	0,8	0,9	0,9	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9
MnO	0,10	0,10	0,12	0,11	0,10	0,13	0,14	0,10	0,19	0,17	0,11
K <sub>2</sub> O	2,8	3,6	3,5	3,1	3,6	4,1	4,0	3,1	3,2	4,0	3,6
Na <sub>2</sub> O	2,3	1,9	2,0	2,0	1,8	1,6	1,7	2,4	1,8	2,3	2,3
MgO	2,3	2,8	3,0	3,3	3,0	2,7	3,1	2,9	3,0	3,0	3,3
CaO	0,28	0,31	0,18	0,36	0,37	0,50	0,54	0,25	0,33	0,27	0,10

Tabelle 11. Die Mineralzusammensetzung der Tonschiefer (in Prozent)

Pr.-Nr.	Quarz	Plag.	Orth.	Chl.	Musk.	Biot.	Cord.	
42	40	20	5	20	15	—	—	
42a	40	15	10	20	15	—	—	
43	35	20	5	25	15	—	—	
43a	40	20	5	20	15	—	—	
33	30	20	—	25	—	20	+	5 Erz
33a	35	20	—	20	—	25	+	Erz
39	25	20	—	20	—	35	+	Erz
40a	35	20	—	20	20—25		—	
34	35	15	5	25	20	—	—	
46	35	25	5	20	20	—	—	
41	35	25	—	20	20	—	—	
12	30	15	10	25	20	—	—	
13	40	15	5	10	30	—	—	
14	10	40	—	35	—	15	—	
16	30	10	10	30	20	—	—	
18	35	20	5	30	10	10	—	
								Diop.
50	+	—	+	+	—	—	—	+
68/69	+	—	+	+	—	—	—	+
25a	+	+	—	+	+	—	—	+

+ = vorhanden, — = nicht vorhanden.

(Cordierit-)Hornfelse. Die eisenreichen Biotite (Lepidomelan) sind in die feinkörnige Grundmasse ohne besondere Orientierung eingestreut. b) In weiterer

Entfernung vom Granit nimmt die Größe und Häufigkeit der Biotite ab, und es stellen sich die typischen „Fleckentonschiefer“ ein. Ihr Auftreten ist auf den Bereich der Kontaktzone beschränkt.

2. Typische Knotenschiefer mit Andalusit<sup>36</sup> konnten im Bereich der westlichen Kontaktzone des Okergranites nicht gefunden werden.

3. Lokal (auf den unmittelbaren Kontakt des Granites beschränkt) treten pneumatolytische Einwirkungen auf das Nebengestein auf, die zur Bildung von Turmalin in geringen Mengen führte. Ebenso ist der hohe  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt der Probe 14 wohl auf eine Na-Zufuhr vom Granit zurückzuführen.

### III. Der unterdevonische Kahlebergsandstein

Die untersuchten Proben sind in Tabelle 4 aufgeführt.

**1. Der Mineralbestand des nichtmetamorphen Kahlebergsandsteines.** Hierbei handelt es sich im wesentlichen um  $\alpha$ ) Quarz,  $\beta$ ) Feldspat,  $\gamma$ ) Chlorit,  $\delta$ ) Glimmer. Zu  $\alpha$ ). Der Hauptbestandteil des Kahlebergsandsteines ist Quarz.

Zu  $\beta$ ). Viel untergeordneter ist der Feldspat. Während der Plagioklas (Albit) kaum die 5%-Grenze überschreitet, ist der Orthoklas praktisch ganz ohne Bedeutung.

Zu  $\gamma$ ) und  $\delta$ ). Das Zwischenmittel der Quarzkörner ist Glimmer (Muskovit) und Chlorit. Der %-Anteil beider wechselt in den einzelnen Proben sehr stark.

**2. Der Mineralbestand des kontaktmetamorphen Kahlebergsandsteines.** Auch im Kahlebergsandstein haben Reaktionen stattgefunden, die zur Neubildung einiger Minerale führten:  $\alpha$ ) Chlorit,  $\beta$ ) Biotit,  $\gamma$ ) Muskovit,  $\delta$ ) Diopsid,  $\epsilon$ ) Feldspat.

Zu  $\alpha$ ). Die optischen Daten des Chlorites sind die gleichen, wie sie im Abschnitt der kontaktmetamorphen Calceola-Schiefer mitgeteilt wurden. Die Chlorite sind entweder regellos in einzelnen Kristallen über das gesamte Gestein verteilt, oder sie sind in einem etwa 5 mm breiten, dunkelgefärbten Saum am unmittelbaren Kontakt angereichert. Ebenso wie die Biotite besitzen die Chlorite pleochroitische Höfe, die von kleinen eingelagerten Zirkonkörnern ausgehen. Die maximale Größe der Chlorite liegt bei etwa 0,45 mm.

Zu  $\beta$ ). Auch Biotit (Lepidomelan) ist im Kahlebergsandstein als Kontaktprodukt sehr häufig. Die optischen Daten sind die gleichen wie die der Biotite der Kulmtonschiefer.

Zu  $\gamma$ ). Wahrscheinlich ist auch der Muskovit, der in größeren Flatschen vorkommt, neugebildet oder weitergewachsen. Er wird bis zu 4 mm groß (gemessen || der Spaltbarkeit).

Zu  $\delta$ ). Kalkige Einlagerungen (Kalkspat wurde im Kahlebergsandstein nachgewiesen) führten zur Bildung von Diopsid, der auch hier in körnigen Aggregaten vorliegt. Seine Lichtbrechung liegt für  $n_z$  bei 1,703. Es ist also auch hier wie bei den kontaktmetamorphen Kalken ein hedenbergitischer (15–20%) Diopsid.

Zu  $\epsilon$ ). Von ganz besonderem Interesse ist der praktisch in allen Proben des kontaktmetamorphen Kahlebergsandsteines vorkommende Orthoklas, der bis zu 25% der Proben ausmachen kann. Er zeigt nur selten Spaltbarkeit. Die Lichtbrechung wurde für  $n_z = 1,521$ – $1,523$  bestimmt. Der Orthoklas ist ohne Eigen gestalt, und die Umrisse der Quarze bilden sich meist negativ in den Orthoklasen ab, so daß der Eindruck entsteht, daß der Orthoklas die Rolle des Bindemittels einnimmt. Die Orthoklase sind teilweise chloritisiert und serizitisiert. In

unmittelbarer Kontaktnähe des Kahlebergsandsteines (maximal 5 cm vom Granit entfernt) tritt auch Albit mit den gleichen Eigenschaften auf, wie er bereits im Abschnitt der Calceola-Schiefer beschrieben wurde. Sein Auftreten ist wie bei den Calceola-Schiefen nur auf einen etwa 5 cm breiten Saum beschränkt.

**3. Chemische Teilanalysen und halbquantitativer Mineralbestand des Kahlebergsandsteines.** In Tabelle 12 sind die Teilanalysen der untersuchten Proben aufgeführt.

Tabelle 13 bringt dazu die Mineralzusammensetzung der chemisch untersuchten Proben. Hier kann mit einer größeren Genauigkeit der angegebenen

Tabelle 12. Die Teilanalysen des Kahlebergsandsteines

	101	103	10	11a	11c'	11c''	11d	11e'''	11e''	11e'	115k	6
	Nichtmet.		Kontaktmetamorph							Kontakt		
FeO	2,4	2,6	0,7	1,8	0,7	0,4	1,0	1,8	0,6	2,6	2,2	3,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	2,6	0,2	0,4	0,3	0,3	0,3	1,0	0,3	0,9	0,4	0,9
TiO <sub>2</sub>	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,4	0,4	0,6	0,6	0,7	0,8	0,9
K <sub>2</sub> O	1,8	3,5	4,0	3,8	2,6	2,7	0,6	1,7	1,2	0,9	1,2	4,7
Na <sub>2</sub> O	0,4	0,1	0,3	0,6	1,0	0,6	1,2	0,8	1,8	2,0	2,0	4,4

Tabelle 13. Die Mineralzusammensetzung des Kahlebergsandsteines

Pr.-Nr.	Quarz	Plag.	Orth.	Chl.	Musk.	Biot.	Diop.	Rest
101	80	5	—	5	10	—	—	
103	49	1	—	20	30	—	—	
10	68	—	24	5	—	—	—	4
11a	53	—	22	6	—	—	19	
11c'	68	—	22	6	—	—	—	4
11c''	72	—	18	1	7	—	—	2
11d	80	—	11	7	—	—	—	2
11e'''	72	—	10	12	6	—	—	
11e''	71	—	15	5	4	—	—	5
11e'	60	20	5	7	—	8	—	
115k	62	18	5	7	—	8	—	
6	20	40	15	5	—	20	—	

Werte gerechnet werden, da sich die Werte in erster Linie auf eine mikroskopische Auszählung stützen; die chemische Analyse und Röntgenaufnahmen bestätigten die mikroskopisch gefundenen Werte.

Die Tabellen 12 und 13 zeigen folgendes:

1. Die Na<sub>2</sub>O-Werte sind bis auf die unmittelbar am Kontakt Granit/Kahlebergsandstein entnommenen Proben (11e', 11e'', 115k, 6) außerordentlich niedrig, was auf einen geringen Plagioklasgehalt zurückzuführen ist. In Probe 103 fehlt Plagioklas praktisch vollkommen. Im Gegensatz dazu stehen die Proben 11e', 11e'', 115k und 6. Wenn man die Na<sub>2</sub>O-Werte der übrigen Kahlebergsandsteinproben zugrunde legt, haben sich bei diesen Proben die Na<sub>2</sub>O-Werte um 30% und mehr erhöht. Da diese Proben nun ausschließlich vom Kontakt Granit/Kahlebergsandstein stammen, liegt wohl eine Na-Zufuhr vom Granit vor, die aber auf einen kleinen Bereich beschränkt bleibt.

2. Bei dem hohen Orthoklasgehalt des kontaktmetamorphen Kahlebergsandsteines lag der Verdacht nahe, daß es durch K-Zufuhr vom Granit zur Orthoklas-

bildung kam; denn Orthoklas ist im nichtmetamorphen Kahlebergsandstein praktisch ohne Bedeutung. Das K der Muskovite des nichtmetamorphen Kahlebergsandsteines genügt aber, um 24% Orthoklas zu erhalten.

3. Der bis 5 mm breite, dunkelgefärbte Saum, der am Kontakt Granit/Kahlebergsandstein beobachtet wurde, zeichnet sich durch eine starke Chlorit- und Biotitanreicherung aus. Die Anreicherung von Chlorit und Biotit müßte aber höhere FeO-Werte zur Folge haben. Dies trifft tatsächlich zu, wie wir bei den FeO-Werten dieser Proben sehen können. Allerdings zeigen die Proben 11e''' und 11a sowie 103 ohne weiteres, daß hohe Eisengehalte auch bei Proben auftreten, die nicht aus dem Bereich der dunkelgefärbten Chlorit-Biotit-Zone entnommen sind.

Zusammenfassend kann über den Kahlebergsandstein folgendes gesagt werden:

1. Im Bereich der westlichen Kontaktzone des Okergranites bildete sich aus einem feldspatarmen Sandstein ein orthoklasreicher Sandstein. Das K der neugebildeten Orthoklase stammt wohl aus dem im nichtmetamorphen Kahlebergsandstein reichlich vorhandenen Muskovit.

2. In unmittelbarer Nähe des Kontaktes bildete sich Albit. Seine Entstehung muß mit einer Na-Zufuhr in Zusammenhang gebracht werden [s. auch S. SCHWARZ-MANN<sup>40</sup> (1957)].

3. Entlang des Kontaktes bildete sich ein etwa 5 mm breiter Chlorit-Biotit-Saum.

4. Ursprünglich kalkhaltige Sandsteine wurden zu diopsidhaltigen Sandsteinen umgewandelt.

#### IV. Der Okergranit

Dieser Abschnitt bringt keine zusammenfassende petrographische Beschreibung des Okergranites, sondern der Granit wurde nur in die Untersuchungen einbezogen, um etwaige endomorphe Veränderungen festzustellen. Daher wurden neben einigen Proben aus dem Randgebiet des Okergranites vorwiegend Kontaktpuben Granit/Sedimentgestein untersucht. Besonders berücksichtigt wurden Proben aus dem Gebiet der 5. Fabrik, da der Granit hier gangartig in den Kahlebergsandstein eindringt. Hier konnten bis zu faustgroße Einschlüsse von Kahlebergsandstein im Granit beobachtet werden. Die Ergebnisse können kurz zusammengefaßt werden:

1. Der typische Mineralbestand der Granite — Quarz, Orthoklas und Plagioklas — zeigt auch in den untersuchten Proben keine Abweichungen. Die Plagioklase sind stark serizitisiert und zeigen oft Zonarbau, die Orthoklase sind bräunlich gefärbt und liegen meist als Perthite vor (vgl. auch H. NIEMANN<sup>33</sup> 1957).

	115g	122
FeO	1,78	1,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	0,32
TiO <sub>2</sub>	0,85	0,49
K <sub>2</sub> O	4,09	3,50
Na <sub>2</sub> O	2,60	2,48

2. Besonders häufig wurde in den Proben Chlorit und Biotit und deren nicht unterscheidbare Übergänge beobachtet. Der Chemismus der Chlorite und Biotite scheint auf Grund der optischen Daten mit denen in den veränderten Sedimentgesteinen übereinzustimmen. Die Glimmer und Chlorite führen zahlreiche Zirkon- und

Apatiteinschlüsse mit pleochroitischen Höfen, wie sie auch bei den Biotitneubildungen im kontaktmetamorph veränderten Sedimentgestein beobachtet wurden.

3. Der Turmalin, der im Bereich der 6. Fabrik besonders häufig im Granit auftritt, zeigt makroskopisch am angewitterten Granit meist die typischen

prismatischen Säulchen. Im Dünnschliff wird deutlich, daß die Turmalinbildung zeitlich nach der Erstarrung des Granites stattfand; denn er tritt hier vorzugsweise in feinen Rissen und zwischen den einzelnen Quarz- und Feldspatkörnern auf.

4. Die beiden chemischen Teilanalysen geben kaum einen Hinweis auf endomorphe Veränderungen des Granites. Die Alkaliwerte liegen niedriger als bei den von H. NIEMANN<sup>33</sup> (1957) untersuchten Standardproben des Brockengranites.

### E. Diskussion

Im Bereich der westlichen Kontaktzone des Okergranites wurden die Sedimentgesteine kontaktmetamorph verändert. Alle Gesteinstypen (Kalke, Tonschiefer und Sandsteine) zeigen typische Mineralneubildungen, wie sie von vielen Autoren aus anderen Gebieten beschrieben wurden. Die Intensität der Kontaktmetamorphose ist viel geringer als in manchen anderen Gebieten; pneumatolytische und metasomatische Prozesse größeren Umfanges spielen keine Rolle.

#### *1. Diskussion der neuentstandenen Gesteine mit ihren Mineralneubildungen*

**1. Die kontaktmetamorphen Fleckenschiefer.** Die Fleckenschiefer, entstanden durch Anreicherungen von Muskovit und Chlorit, sind das Produkt der ausklingenden Kontaktmetamorphose im Gebiet der westlichen Kontaktzone des Okergranites. Aus Schottland wurden solche von C. E. TILLEY<sup>45</sup> (1924) ausführlich beschrieben. Sie werden in der angelsächsischen Literatur als „spotted slates“ bezeichnet. Nach der Fazieseinteilung von P. ESKOLA<sup>1</sup> (1939), die von F. J. TURNER und J. VERHOOGEN<sup>47</sup> (1960) erweitert wurde, sind die Fleckenschiefer typische Vertreter der Albit-Epidot-Hornfelsfazies kontaktmetamorpher Gesteine. Durch die Fleckenbildung der Tonschiefer im Okergranitkontakt können wir die nichtmetamorphen und metamorphen Tonschiefer im Dünnschliff eindeutig voneinander unterscheiden. Die von mir mikroskopisch untersuchten Proben bestätigten die von A. BODE<sup>3</sup> (1907) festgelegte Kontaktzone.

**2. Die Biotit-(Cordierit-)Hornfelse.** Zum Kontakt hin gehen die Fleckenschiefer allmählich in Biotit-(Cordierit-)Hornfelse über. Andalusit, ein sonst häufiges Mineral kontaktmetamorpher Tonschiefer, tritt im Gebiet der westlichen Kontaktzone des Okergranites nicht auf. V. M. GOLDSCHMIDT<sup>22</sup> (1922) führt das Fehlen von Andalusit in kontaktmetamorphen Tonschiefern in Norwegen auf einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Unterschuß des Gesteines zurück. Auch bei den kontaktmetamorphen Kulmtonschiefern mag dies der Fall sein; denn sie sind im allgemeinen sehr quarzreich; neben Feldspat und Muskovit treten keine Al-reichen Minerale, z. B. Kaolinit, auf.

O. H. ERDMANNSDÖRFFER<sup>13</sup> (1910) weist in seiner Arbeit „Über Biotitanreicherungen in gewissen Granitkontakten“ durch chemische Analysen eine Stoffzufuhr von Ti und Fe in kontaktmetamorphen Tonschiefern nach. Dies konnte von mir nicht bestätigt werden. Alle Ti- und Fe-Werte, sowohl die der nichtmetamorphen als auch die der metamorphen Tonschiefer, liegen in *einem* Größenbereich. Zudem muß hier auf Schwankungen dieser Werte bereits bei den nichtmetamorphen Tonschiefern hingewiesen werden, die sich bei den kontaktmetamorphen Tonschiefern ebenfalls auswirken (s. auch V. M. GOLDSCHMIDT 1911, Diskussion der Arbeit von O. H. ERDMANNSDÖRFFER). Die Einordnung der Biotithornfelse in eine Fazies von ESKOLA, TURNER und VERHOOGEN<sup>1, 47</sup> (1939



und 1960) ist nicht ohne weiteres möglich, da sowohl der Biotit als auch der Cordierit typische Durchläuferminerale sind. Ihre Entstehungstemperaturen schwanken sehr stark wegen der verschiedenen Bildungsbedingungen. So geben D.M. ROY und R. ROY<sup>37</sup> (1955) bei der Cordieritsynthese aus den Oxyden eine Temperatur von 500° C an. H. G. F. WINKLER<sup>49</sup> (1958) gibt bei seinen Erhitzungsversuchen an Tonen Bildungstemperaturen von 560° C und höher an; S. KORITNIG<sup>29</sup> (1955) versuchte zu zeigen, daß der Cordierit am Basaltkontakt der Blauen Kuppe bei etwa 850° C auftritt.

**3. Die kontaktmetamorphen Calceola-Schiefer.** Die kalkhaltigen kontaktmetamorphen Calceola-Schiefer sind ein gutes Übergangsbeispiel der Gesteinsreihe Tonschiefer-Kalke. Hier treten durch die Wirkung der Kontaktmetamorphose Diopsid und Orthoklas als Neubildungen auf, dazu Chlorit und Glimmer als „Zeugenminerale“ der nichtmetamorphen Calceola-Schiefer. Biotit wurde nicht nachgewiesen. Dies stimmt mit dem experimentellen Befund von H. G. F. WINKLER<sup>50</sup> (1960) überein, der kalkhaltige Tone einer hydrothermalen Metamorphose unterwarf, wobei sich Feldspat (Plagioklas und Orthoklas) und Diopsid bildete. Der Diopsid entstand auf Kosten des eisenhaltigen Biotites, der vollkommen abgebaut wurde.

**4. Die kontaktmetamorphen Kalke.** Aus den Kalken entstanden durch die Kontaktmetamorphose ebenfalls Hornfelse mit typischen Mineralneubildungen (Diopsid, Orthoklas, Granat und Prehnit).

Der Prehnit ist ein häufig beobachtetes Mineral kontaktmetamorpher Kalke. Meist verdankt er seine Entstehung hydrothermalen Einflüssen<sup>44</sup> (STRUWE 1957). In den Kalken der westlichen Kontaktzone fehlt aber jeder Anhaltspunkt (weitere hydrothermal gebildete Minerale, Durchtrümmung des Gesteines usw.) für hydrothermale Einflüsse, so daß es sich hier wohl um eine normale kontaktmetamorphe Bildung handelt. Das im Prehnit eingebaute Wasser stammt sicher aus dem ursprünglichen Wassergehalt der nichtmetamorphen Kalke.

H. S. YODER, jr.<sup>51</sup> (1950) versucht, die Granate aus den Oxyden unter den verschiedensten Bedingungen zu synthetisieren. Es gelang ihm aber nur die Synthese der Hydrogranate. Daraus schließt er, daß ein großer Teil der natürlichen Granate Hydrogranate sind. Die von mir vorgenommenen Untersuchungen, den Wassergehalt der Granate mittels Gitterkonstante  $a_0$  und Intensitätsverhältnis  $I_{(220)}/I_{(611)}$  nach C. H. SCHMITT<sup>38</sup> (1957) zu bestimmen, zeigten, daß es sich um wasserfreie Granate handelt.

Bislang werden für das Existenzfeld der Granate immer hohe pt-Bedingungen angegeben. Ob die Granate der westlichen Kontaktzone unter hohen pt-Bedingungen entstanden, muß bezweifelt werden, da nach allgemeiner Meinung das Deckgebirge, welches den Brockenpluton überlagert, nur geringmächtig ist.

Die Diopsideinschlüsse im Granat und im Prehnit zeigen, daß die obengenannten Orthoklas-Diopsid-Hornfelse und Granat-Prehnithornfelse in zwei Phasen entstanden sein müssen:

1. Zunächst bildeten sich aus allen Kalken Orthoklas-Diopsid-Hornfelse.

2. Anschließend kam es lokal zur Bildung von Granat und Prehnit. Diese umschlossen den in der 1. Phase gebildeten Diopsid.

**5. Die kontaktmetamorphen Sandsteine.** Sandsteine mit Zwischenmittel verhalten sich während der Kontaktmetamorphose nicht neutral. Wenn es sich um



Muskovitzwischenmittel handelt, bildet sich daraus Orthoklas. Größere Mengen von Chlorit neben Muskovit als Bindemittel führten zur Entstehung von Biotit und gröberkristallinem Chlorit. So tritt der Orthoklas in den biotit- und chloritreichen Kontaktsäumen des Kahlebergsandsteines stark zurück, das K wurde im Biotit eingebaut.

Nun verstehen wir auch, daß aus Tonschiefern und Sandsteinen, die sich eigentlich nur in ihrem quantitativen Mineralbestand unterscheiden, während der Kontaktmetamorphose verschiedene Gesteine entstanden. In den Tonschiefern mit ihrem relativ großen Fe- und Mg- und geringeren Kieselsäureangebot entsteht Biotit. Das K wird im Biotit eingebaut. Bei geringerem Fe- und Mg- und größerem Kieselsäureangebot wie bei den Sandsteinen wird sich in erster Linie Orthoklas bilden neben wechselnden Mengen Chlorit und Biotit.

## *II. Ungefähre Temperaturverhältnisse während der Kontaktmetamorphose*

Über die Temperaturverhältnisse, die während der Kontaktmetamorphose geherrscht haben, können nur ganz grobe Angaben gemacht werden, da zu viele unbekannte Größen unberücksichtigt bleiben müssen.

Die Stabilitätstemperaturen der Minerale, die bei ihrer Synthese bestimmt wurden, erlauben nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf Temperaturen während der Kontaktmetamorphose. In der Natur spielt bei allen Reaktionen die Zeit eine sehr große Rolle, die bei Laboratoriumsversuchen immer unberücksichtigt bleiben muß, und die Einflüsse der Ausgangsminerale, Korngröße, Spurenelemente und Mineralisatoren sind in ihrer Gesamtheit wohl kaum zu übersehen. Außerdem ist das Nichtvorhandensein eines Mineralen, welches bei ganz bestimmten *pt*-Bedingungen zerfällt, noch kein Beweis, daß diese *pt*-Bedingungen erreicht wurden; denn jenes Mineral kann bereits bei niederen Temperaturen durch Reaktionen mit anderen Mineralen vollkommen aufgebraucht worden sein (s. auch H. G. F. WINKLER<sup>49</sup> 1958). Ähnlich ist es mit Temperaturangaben für die untere Stabilitätsgrenze der Minerale. Meist bilden sich Minerale in natürlichen Systemen nicht bei Temperaturen, wie sie aus Synthesen mit oxydischem Ausgangsmaterial erhalten wurden [H. G. F. WINKLER und S. KORITNIG (Bildung von Cordierit)].

In den kontaktmetamorphen Kalken wurden immer, wenn auch in geringeren Mengen als bei den nichtmetamorphen Kalken, Chlorit und Muskovit gefunden. Ein Teil dieser Minerale ist sicher bei den Reaktionen während der Kontaktmetamorphose aufgebraucht worden. Der noch vorhandene Rest zeigt aber, daß die obere Stabilitätsgrenze des Chlorites und Muskovites nicht überschritten wurde; denn Erhitzungsaufnahmen von Chloriten aus den nichtmetamorphen Kalken bei 550° C zeigen, daß der Chlorit bei dieser Temperatur zerfällt. (H. G. F. WINKLER<sup>50</sup> 1958 konnte Chlorit noch bis 550° C nachweisen.) Für Muskovit liegen die Zerfallstemperaturen nach YODER, jr.<sup>53</sup> (1954) noch höher (625–715° C bei 5000–30000 psi; 1 psi = 0,06897 bar). S. KORITNIG<sup>29</sup> (1954) bestätigte in seinen Untersuchungen die Angaben von R. E. GRIM (1940), daß die OH-freie Illitmodifikation bis etwa 800° C stabil bleibt.

Die Tonschiefer zeigen ähnliche Verhältnisse. Nach dem oben Gesagten kann sich Cordierit frühestens bei 500° C bilden. Ebenso stellt sich Biotit nach WINKLER (1958) erst bei 525° C ein. Für das gleichzeitige Auftreten von Chlorit und

Biotit gibt er die kleine Temperaturspanne von 525–550° C an. Am Kontakt der kalkfreien Calceola-Schiefer wurden beide Minerale zusammen beobachtet.

Wir müssen also auch hier mit einer Aufwärmung des Gesteines auf etwa 500° C rechnen.

Am Kontakt scheinen kaum höhere Temperaturen aufzutreten als in einem Abstand von etwa 2 m; denn wir finden am unmittelbaren Kontakt keine Minerale, die ihre Entstehung höheren Temperaturen verdanken. S. KORITNIG<sup>29</sup> (1955) konnte aber am Basaltkontakt der Blauen Kuppe den quantitativen Nachweis führen, daß ein Temperaturgefälle vom Kontakt zum unveränderten Gestein hin vorhanden ist. Der primäre Kontakt, der sich zunächst bei höheren Temperaturen bildete, ist wahrscheinlich vom Granit aufgezehrt worden. Der jetzt vorliegende Kontakt bildete sich in einem niederen Temperaturbereich, der dem Existenzfeld der jetzt beobachteten Minerale entspricht (vgl. S. KORITNIG, der bei seinen Untersuchungen zu ähnlichen Schlüssen kommt).

Für die Einordnung der kontaktmetamorphen Sedimentgesteine der westlichen Kontaktzone des Okergranites in die Faziestypen nach P. ESKOLA<sup>1</sup> und F. J. TURNER und J. VERHOOGEN<sup>47</sup> ergibt sich folgendes Bild:

Fleckenschiefer	Albit-Epidot-Hornfelsfazies	max. 500° C
Biotit- (Cordierit-) Hornfelse	Albit-Epidot-Hornfelsfazies oder beginnende Hornblendefazies	500–550° C
Kalkhornfelse	Hornblendefazies	max. 550° C

### Zusammenfassung

Es wurde die Kontaktmetamorphose im Gebiet der westlichen Kontaktzone des Okergranites an nichtmetamorphen und metamorphen Proben studiert:

1. Aus den Kalken entstanden Diopsid-Orthoklas-Hornfelse, lokal bildeten sich in einer zweiten Phase Granat-Prehnit-Hornfelse.

2. Aus den Tonschiefern entstanden Chlorit-Muskovit-Fleckenschiefer, die zum Kontakt hin in Biotit- (Cordierit-) Hornfelse übergehen.

3. Der Sandstein wurde zu einem orthoklashaltigen Sandstein umgebildet. Der Orthoklas entstand auf Kosten des im nichtmetamorphen Sandstein vorhandenen Muskovites.

4. Der Granit selbst wurde durch die Kontaktmetamorphose nicht verändert.

Alle Reaktionen, außer einer lokalen Na-Zufuhr und einer geringfügigen pneumatolytischen Turmalinbildung, fanden ohne Stoffzufuhr (isochemisch) statt. Die Existenz von thermisch unverändertem Chlorit, sowohl am Kontakt Granit/kontaktmetamorphes Sedimentgestein als auch in weiterer Entfernung vom Granit, berechtigt zur Annahme, daß das Gestein auf etwa 500° C aufgeheizt wurde. Die neuentstandenen Hornfelse können in die Albit-Epidot-Hornfelsfazies und beginnende Hornblendefazies kontaktmetamorpher Gesteine eingeordnet werden.

Zum Schluß danke ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C.W. CORRENS, für die Überlassung des Themas und sein reges Interesse am Verlauf der Arbeit. Ebenso möchte ich allen denen danken, die mir während der Arbeit fördernd zur Seite standen.

## Literatur

- <sup>1</sup> BARTH, T. W., C. W. CORRENS u. P. ESKOLA: Die Entstehung der Gesteine. Berlin 1939.
- <sup>2</sup> BEUSHAUSEN, L.: Das Devon des nördlichen Oberharzes. Abh. kgl. preuß. geol. Landesanst., N. F. Heft 30 (1900).
- <sup>3</sup> BODE, A.: Blatt Zellerfeld, 1:25000, mit Erläuterungen. Kgl. preuß. Landesanstalt, Lieferung 100. Berlin 1907.
- <sup>4</sup> BRINDLEY, G. W.: X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London 1951.
- <sup>5</sup> CHAYES, F.: Petrographic modal analysis. New York 1956.
- <sup>6</sup> CORRENS, C. W.: Einführung in die Mineralogie. Heidelberg 1949.
- <sup>7</sup> CORRENS, C. W., u. W. SCHOTT: Vergleichende Untersuchungen über Schlamm- und Aufbereitungsverfahren von Tonen. Kolloid-Z. 61, 68—80 (1932).
- <sup>8</sup> DENGLE, H.: Der Okergranit im Harz. Geol. Jb. 72, 85—116 (1956).
- <sup>9</sup> ERDMANNSDÖRFFER, O. H.: Über Altersbeziehungen zwischen Gabbro und Granit im Brockenmassiv. Z. dtsh. geol. Ges. 56, 2 S. (1904).
- <sup>10</sup> ERDMANNSDÖRFFER, O. H.: Über Bau und Bildungsweise des Brockenmassives. Jb. kgl. preuß. geol. Landesanst. 27, 341—371 (1906).
- <sup>11</sup> ERDMANNSDÖRFFER, O. H.: Resorptionserscheinungen an Einschlüssen von Tonschieferhornfels im Granit des Brockenmassives. Jb. kgl. preuß. Landesanst. 28, 131—140 (1906).
- <sup>12</sup> ERDMANNSDÖRFFER, O. H.: Hornfelsstruktur und kristalloblastische Reihen. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 501—504 (1909).
- <sup>13</sup> ERDMANNSDÖRFFER, O. H.: Biotitanreicherung in gewissen Granitkontakten. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 790ff. (1910).
- <sup>14</sup> ERDMANNSDÖRFFER, O. H.: Neuere Untersuchungen über Kontaktmetamorphismus. Geol. Rdsch. 1, 18—24 (1910).
- <sup>15</sup> ERDMANNSDÖRFFER, O. H.: Die Einschlüsse des Brockengranites. Jb. kgl. preuß. Geol. Landesanst. 32, 311—382 (1911).
- <sup>16</sup> ERDMANNSDÖRFFER, O. H., u. H. SCHRÖDER: Blatt Harzburg, 1:25000, mit Erläuterungen. Preuß. geol. Landesanstalt, Lieferung 100, Berlin 1927.
- <sup>17</sup> FLINT, E. F., H. F. McMURDIE and L. S. WELLS: Hydrothermal and x-ray studies of the garnet-hydrogarnet series and the relationship of the series to hydration products of Portland cement. J. Res. Nat. Bur. Stand. 26, 13—33 (1941).
- <sup>18</sup> FLINT, E. F., and L. S. WELLS: Relationship of the garnet-hydrogarnet series to the sulfate resistance of Portland cements. J. Res. Nat. Bur. Stand. 27, 171—180 (1941).
- <sup>19</sup> FROMME, J.: Die Minerale des Brockengebirges insonderheit des Radautales. Braunschweig 1927.
- <sup>20</sup> FUCHS, C. W. C.: Der Granit des Harzes und seine Nebengesteine. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 769—859, 897—932 (1862).
- <sup>21</sup> GÖRZ, H.: Der Kahlebergsandstein. Diss. 1961.
- <sup>22</sup> GOLDSCHMIDT, V. M.: Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. Vid.-Skr., mat.-naturv. Kl., Nr 11 (1911).
- <sup>23</sup> GRODDECK, A. v.: Z. dtsh. geol. Ges. 30, 541ff. (1878).
- <sup>24</sup> HALFAR, A.: Über Kulmschichten in der nächsten Umgebung von Romkerhalle. Z. dtsh. geol. Ges. 29, 66ff. (1877).
- <sup>25</sup> JASMUND, K.: Die silikatischen Tonminerale. Weinheim 1955.
- <sup>26</sup> KLEIN, C.: Optische Mitteilungen am Granat. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 87ff. (1883).
- <sup>27</sup> KLEIN, C.: Optische Untersuchungen zweier Granatvorkommen vom Harz. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 200ff. (1887).
- <sup>28</sup> KOCH, M.: Mitteilungen über Aufnahmen in dem nordöstlichen Teil des Blattes Zellerfeld. Jb. kgl. preuß. Landesanst. 9, XLIII—LIII (1888).
- <sup>29</sup> KORITNIG, S.: Die Blaue Kuppe bei Eschwege mit ihren Kontakterscheinungen. Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. 4, 504—521 (1955).
- <sup>30</sup> LIPPMANN, F.: Die Methoden der Korngrößenanalyse von Ziegeltonen und die Darstellung ihrer Ergebnisse. Die Ziegelindustrie, 1953.
- <sup>31</sup> LOSSEN, K. A.: Über die geologische Kartenaufnahme im Harzburger Revier. Jb. kgl. preuß. Landesanst. 9, XXVff. (1888).

- <sup>32</sup> LOSSEN, K. A.: Über geologische Aufnahmen auf dem Blatte Harzburg. Jb. kgl. preuß. Landesanst. 10, XXVff. (1889).
- <sup>33</sup> NIEMANN, H.: Chemische Analysen und Dünnschliffausmessungen am Granit vom Wurmberg und Königskopf im Harz. Beitr. Mineral. u. Petrogr. 6, 96—99 (1958).
- <sup>34</sup> RATH, G. VOM: Über Chabasit im Granit des Okertales. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 477 ff. (1864).
- <sup>35</sup> ROSE, G.: Über den Granit des Brocken. Ber. Naturw. Ver., Hannover, 1854.
- <sup>36</sup> ROSENBUSCH, H.: Die Steiger Schiefer und ihre Kontaktzone an den Graniten von Barr-Andlau und Hohwald. Straßburg 1877.
- <sup>37</sup> ROY, D. M., and R. ROY: Synthesis and stability of minerals in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Amer. Mineral. 40, 147 ff. (1955).
- <sup>38</sup> SCHMITT, C. H.: Versuche zur Aufklärung der Erhärtung von Zementen. Mainz 1957.
- <sup>39</sup> SCHWARZENBACH, G.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart 1957.
- <sup>40</sup> SCHWARZMANN, S.: Über die Feldspat- und Feldspatgesteinsfremdlinge in den Tertiärvulkanen des Oberweser-Fulda-Gebietes. Abh. Akad. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., Nr 25, 1957.
- <sup>41</sup> SEIM, R.: Über kontaktmetasomatische Prozesse im Rahmen des Brockenmassives (Harz). Fortschr. Mineral., 37 (1959).
- <sup>42</sup> SHAPIRO, L., and W. W. BRANNOCK: Rapid analysis of silicate rocks. Geological Survey Bull. 1036—C, Circular 165, Washington 1956.
- <sup>43</sup> SRIRAMADAS, A.: Diagrams for the correlation of unit cell edges and refractive indices. Amer. Mineral. 42, 294—298 (1957).
- <sup>44</sup> STRUWE, H.: Data on mineralogy and petrology of the dolomite-bearing northern contact-zone of the Quérigut-granite (French Pyrenees). Leidse Geol. Meded. 22, 237—349 (1958).
- <sup>45</sup> TILLEY, C. E.: Contact metamorphism in the comrie area of the Perthshire Highlands. Geol. Soc. Lond. Quart. J. 80, 22—71 (1924).
- <sup>46</sup> TRÜGER, E.: Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Stuttgart 1956.
- <sup>47</sup> TURNER, F. J., and J. VERHOOGEN: Igneous and metamorphic petrology. New York-Toronto-London 1960.
- <sup>48</sup> ULRICH, F.: Die Mineralvorkommen in der Umgegend von Goslar. Z. Naturwiss. 16, 209—242 (1860).
- <sup>49</sup> WINKLER, H. G. F.: Hydrothermale Metamorphose karbonatfreier Tone (Teil 1). Geochim. Cosmochim. Acta 13, 42 ff. (1958).
- <sup>50</sup> WINKLER, H. G. F., u. H. v. PLATEN: Experimentelle Gesteinsmetamorphose (Teil 3). Anatektische Ultrametamorphose kalkhaltiger Tone. Geochim. Cosmochim. Acta 18, 294 ff. (1960).
- <sup>51</sup> YODER jr., H. S.: Stability relations of grossularite. J. Geology 58, 221—253 (1950).
- <sup>52</sup> YODER jr., H. S.: The  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ -system and related metam. rocks. Amer. J. Sci. (Bowen-Festband) 569 ff. (1952).
- <sup>53</sup> YODER jr., H. S., and H. P. EUGSTER: Synthetic and natural muscovites. Geochim. Cosmochim. Acta 8, 225 ff. (1954).
- <sup>54</sup> ZWAAN, P. C.: On the determination of pyroxens by x-ray powder diagrams. Leidse Geol. Meded. 21, 176—276 (1954).

Dr. INGO DREIZLER,  
Mineralogisch-Petrographisches Institut Göttingen, Lotzestraße 16/18

## Autorenverzeichnis

- DREIZLER, I., Untersuchungen an Sedimentgesteinen der westlichen Kontaktzone des Okergranites (Harz). S. 439
- GEHLEN, K. v., Die röntgenographische und optische Gefügeanalyse von Erzen, insbesondere mit dem Zählrohr-Texturgoniometer. S. 340
- HEIM, D., Über die Petrographie und Genese der Tonsteine aus dem Rotliegenden des Saar-Nahe-Gebietes. S. 281
- HOSS, H., and R. ROY, Zeolite Studies III: On Natural Phillipsite, Gismondite, Harmotome, Chabazite, and Gmelinite. S. 389
- KHARKWAL, A. D., Über den Mineralbestand des Göttinger Lias. S. 45
- KIRCHER, H. s. NOLL, W. und W. SYBERTZ. S. 232
- KÖSTER, H. M., Nontronit und Picotit aus dem Basalt des Ölberges bei Hundsangen, Westerwald. S. 71
- KÖNIG, G., Schmelzgleichgewichte zur Klärung des Augitproblems. S. 409
- MATTIAT, B., Beitrag zur Petrographie der Oberharzer Kulmgrauwacke. S. 242
- MEHNERT, K. R., Zur Geochemie der Alkalien im tiefen Grundgebirge. S. 318
- MÜLLER, G., Hydrothermale Veränderungen an Sandsteinen am Basalt-Kontakt. Der Kontakt vom Marda-Paß, Provinz Harar, E-Äthiopien. S. 207
- NIEMANN, H., Untersuchungen am Grauen Salzton der Grube „Königshall-Hindenburg“, Reyershausen bei Göttingen. S. 137
- NOLL, W., H. KIRCHER und W. SYBERTZ, Über synthetischen Kobaltchrysotil und seine Beziehungen zu anderen Solenosilikaten. S. 232
- NORDMEYER, H., Mineralogische Untersuchungen an drei Bodenprofilen: auf Zechsteinletten, Unterem Buntsandstein und Zechsteindolomit. S. 1
- ROY, R. s. HOSS, H. S. 389
- SAALFELD, H., Röntgenuntersuchungen zum Leverrierit-Problem. S. 63
- SCHÖNER, H., Über die Verteilung und Neubildung der nichtkarbonatischen Mineralkomponenten der Oberkreide aus der Umgebung von Hannover. S. 76
- SCHRÖCKE, H., Isomorphiebeziehungen in der Wolframitgruppe. S. 166
- SCHÜRMANN, H., Petrographische Untersuchung der Gleesite des Laacher Seegebietes. S. 104
- SYBERTZ, W. s. NOLL, W., und H. KIRCHER. S. 232
- ZEMANN, A., und J. ZEMANN, Zur Kenntnis des Teineits. S. 436
- J. s. ZEMANN, A. S. 436

## Sachverzeichnis

- Abkühlungskurve 182  
 —, Sandstein-Basalt-Kontakt 225  
 Absonderung 209, 215  
 Ägirinisation 430  
 Aggregate 7, 12  
 Akmit 410, 417  
 Alkalibilanz 320, 335  
 Alkaligabbro 120  
 Alunit 215, 216, 217  
 Alunitisierung 223, 228  
 Analcim 82  
 Anatexis 332  
 Anisotropieeffekte 378  
 Augit 116  
 — -problem 409  
 —, Raumgruppe 410  
 Ätzmethode 381
- Basalt, Marda-Paß 212**  
 Basaltgerölle 58, 60  
 Biotitgneis 330  
 Biotitverdrängung 121  
 Bireflexion 373  
 Bireflexionsmethode 375  
 Bleichzonen 26, 35  
 Bodenprofil, auf Unterem Buntsandstein 11, 38  
 —, auf Zechsteindolomit 15, 38  
 —, auf Zechsteinletten 5, 23  
 Böden, Dünnschliffe 20, 21  
 —, Imprägnieren 19  
 —, pH-Messung 4  
 —, Probennahme 18
- Calceola-Schiefer 444, 455  
 Celsian 403  
 Chabasit, Dehydration 401  
 —, Kationaustausch 398  
 Chalkomenit 436  
 —, Gitterkonstanten 437  
 Chalzedon 216  
 Chemische Analysen, Chrysotil 233  
 — —, Grauwacke, Kulm 272, 277  
 — —, Kalk, Oberkreide, Säurerückstand 97  
 — —, Leverrierit 65  
 — —, Nontronit 72  
 — —, Picotit 74  
 — —, Salzton, löslicher Anteil 150
- Chemische Analysen, Salzton, unlöslicher Anteil 152 ff.  
 — —, Sandstein, Angulaten- 59  
 — —, —, Planorbis- 56  
 — —, Ton, Lias 51  
 — —, Tonstein 299, 314  
 Chlorit, thermische Behandlung 144  
 Chloritzusammensetzung im Grauen Salzton 157  
 Chrysotil 232  
 Columbitgitter 176  
 Cordierit 457
- Dämpfung 354  
 Dehydration 399  
 Differentialthermokurve, Grauer Salzton 149  
 —, Nontronit 73  
 Diopsid 449  
 Dolinenbildung 5  
 Doppelschichtengitter 237
- Einkristallmaxima 352  
 Eisenglanz 89  
 Enstatit 417  
 Entmischungskurve, Wolframate und Niobate 192, 194, 195  
 —, kritische Temperatur 195  
 Erzgefügeanalyse 341 ff.  
 —, mikroskopische Methoden 370 ff.  
 —, Probenbeschaffenheit 358  
 —, röntgenographische Methoden 341 ff.
- Feldspat, authigen 85 ff.  
 Ferberit 166  
 Fließerscheinungen 27  
 Formeffekt 347
- Garnierit 232  
 Gauß-Verteilung 354  
 Gefügediagramm, Chromit-Derberz 370  
 —, Hämatit-Derberz 351  
 —, Phyrrotin-Derberz 378, 383  
 —, Pyrit-Derberz 356, 357  
 —, Sphalerit-Derberz 357  
 Geiger-Müller-Zählrohr 351
- Geologisches Thermometer 199, 204  
 Gismondit, Dehydration 401  
 —, Kationaustausch 397  
 Glaukonit 89  
 Gleesit 104 ff.  
 Glimmer 81  
 Glykolmethode 47  
 Gmelinit, Dehydration 401  
 —, Kationaustausch 398  
 Gradierte Bettung 304  
 Granat 449  
 —, Felderteilung 450  
 Granitisation 323  
 Granitpluton 321  
 Grauer Salzton 137 ff.  
 —, —, B- und Cr-Gehalt 154  
 Grauwacke 242  
 Guinier-Kamera 3, 146
- Halloysit 232  
 Harmotom, Dehydration 401  
 —, Kationaustausch 398  
 Hauyn 113  
 —, Lichtbrechung 115  
 —, spez. Gewicht 115  
 Hauynlatit 122, 125  
 Hedenbergit 417  
 Heulandit 82 ff.  
 Hornblende 116  
 Hornfels 444  
 Hübnerit 166  
 Hübnerit/Ferberit-Quotient 167  
 Hydrothermale Stabilität 402  
 Hygrophyllit 287  
 Hyperbelmethode 380
- Illit 81  
 Imprägnieren 19  
 Intensitätsabfall 346  
 Intensitätsmessung 351
- Jadeit 417, 430  
 Jadeitisation 430
- Kahlebergsandstein 446  
 Kalifeldspatblastese 322  
 Kalkmergel 78  
 Kalksedimente, Aufbereitung 79, 447  
 Kaolinit 82  
 — -einschlüsse 284



- Kationaustausch 392 ff.  
 Kegelkamera 22  
 Keimbildungsarbeit 183  
 Kellwasserkalk 449  
 Kieselsäure 288  
 Kobaltchrysotil 232 ff.  
 Korngestalt 269 ff.  
 Korngrößenverteilung, Boden  
   auf Unterem  
   Buntsandstein 13  
 —, — — Zechsteindolomit 16  
 —, — — Zechsteinletten 9  
 —, Grauwacke, Kulm 266 ff.  
 —, Kalk, Devon, Säurerück-  
   stand 452  
 —, —, Oberkreide, Säurerück-  
   stand 80  
 —, Kalksandstein, Planorbis-  
   56  
 —, Mergel, Torus- 54  
 —, Sandstein, Angulaten- 58  
 —, Salzton 142  
 —, Ton, Lias 50  
 Kramenzelkalk 443  
 Kulmtonschiefer 443  
  
 Lagekugelpjektion 364  
 Laumontit 82  
 Leptochlorit 157  
 Letten 7  
 Leverrierit 63 ff.  
 —, Gitterkonstanten 67, 69  
 —, Orientierte Verwachsung 67  
 —, Verzwillingung 67  
 Limonit 89  
 Lussatit 218  
  
 Magnetit 89, 117  
 Markasitkonkretion 77  
 Massenschwächungskoeffizient  
   94, 349  
 Mergelkalk 78  
 Metahalloysit 232  
 Metasomatose 320  
 Mikroabsorption 349  
 Mineralbestand, Alkali-  
   gabbro 121  
 —, Basalt, Madra-Paß 213  
 —, Boden auf Unterem Bunt-  
   sandstein 11  
 —, — — Zechsteindolomit 16  
 —, — — Zechsteinletten 6  
 —, Gleesit 120  
 —, Grauwacke, Kulm 252  
 —, Kalk, Devon, Säurerück-  
   stand 448, 449  
 —, —, Oberkreide, Säurerück-  
   stand 99 ff.  
 Mineralbestand, Kalksandstein,  
   Planorbis- 56  
 —, Mergel, Torus- 54  
 —, Sandstein, Angulaten-  
   58, 60  
 —, —, Hagenowi- 57  
 —, —, Kahleberg- 460  
 —, Sandstein, Kreide, Madra-  
   Paß 221  
 —, —, quarzitisch 217  
 —, —, säulig abgesondert 216  
 —, —, Schollen im Basalt 214  
 —, Salzton 148, 151, 158, 160  
 —, Schiefer, Calceola- 454  
 —, Ton, Lias 50, 53  
 —, Tonschiefer, Kulm 456  
 —, —, Kulmgrauwacke 251  
 —, Tonstein 287  
 —, Tuffe, Madra-Paß 214  
 Mischkarbonat 53  
 Monochloressigsäure 447  
 Montmorillonit 82  
 Mordenit 82  
 Muskovit-Biotit-Schiefer 327  
  
 Nachweisbarkeitsgrenze 367  
 Natrolith 82, 403  
 Nephelinisation 430  
 Nontronit 71 ff.  
 Nulleffekt 364  
  
 Ökergranit 446  
 Olivinbasalt 220  
 Omphacit 430  
 Opal 218  
 Organismenreste, Oberkreide  
   90  
 Orthochlorit 157  
  
 Phasenanalyse, röntgeno-  
   graphisch 93  
 Phasenkontrastverfahren 283  
 Phillipsit 82  
 —, Dehydration 400  
 —, Kationaustausch 397  
 pH-Messung 4  
 Pflanzenreste 303  
 Picotit 71 ff.  
 Pigeonit 410  
 Pipette-Verfahren 80  
 Plagioklas 110  
 — -verdrängung 322  
 Plänerkalk 77  
 Porphyrrfragmente 286  
 Potentialkurve 182  
 Prehnit 449  
 Punktzählverfahren 252  
 Pyrit 89  
 Pyroxen, Doppelbrechung 424  
 —, Doppelketten 422  
 —, Einbau von Na, Al, Fe,  
   416 ff.  
 —, Gitterkonstanten 423, 424  
 —, Lichtbrechung 425  
 —, Pleochroismus 425  
  
 Quarz, Einschlüsse in Basalt 213  
 —, idiomorph 81  
 —, Japaner-Zwillinge 159  
  
 Reflexionsverfahren 345  
 Regionalmetamorphose 327  
 Registrierkurven 351  
 Registrierspiralen 357  
 Röntgendiagramm, Gismondit  
   396  
 —, Granat 450  
 —, Harmotom 396  
 —, Hauyn 134  
 —, Heulandit 84  
 —, Leverrierit 64  
 —, Magnetit 118, 134  
 —, Nontronit 73  
 —, Phillipsit 396  
 —, Plagioklas 134  
 —, Sanidin 134  
 —, Titanit 134  
 Rutilgitter 175  
  
 Salit 423  
 Salzton 137 ff.  
 —, Aufbereitung 140  
 Sandsteinsabsonderungen 209,  
   215  
 Sandsteinschollen 214  
 Sanidin 109  
 Sanidinit 105  
 Scheelit 169  
 Schimmermethode 381  
 Schlämmaanalyse 3, 46  
 Schmelzdiagramm, System  
   Jadeit-Diopsid 415  
 Schraffurätzung 381  
 Schwerminerale, Oberkreide 90  
 Sehnenschnittverfahren 252  
 Serizit-Chlorit-Schiefer 327  
 Serpentinisierung 221  
 SiO<sub>2</sub>-Varietäten, Neubildung  
   221  
 Solenosilikate 232  
 —, spezifische Oberflächen 235,  
   237  
 —, Verteilungsdiagramm der  
   stereometrischen Daten  
   236

- Synthese, Kobaltchrysotil 232  
 —, Molybdate 182  
 —, Niobate 180  
 —, Pyroxen 411  
 —, Wolframate 179  
  
 Teineit 436 ff.  
 Tellurit 436  
 Texturgoniometer 343  
 Texturkamera 81  
 Texturpräparate 3, 47  
 Thomsonsche Gleichung 183  
 Tief-Cristobalit 215 ff.  
 Titanit 118  
 Tonminerale, quantitative Bestimmung 147  
 Tonschiefer 250, 443  
 Tonstein 281 ff.  
 —, Alkaliindex 296  
  
 Tonstein, Gefüge 287  
 —, Sedimentation 303  
 —, Strukturtypen 289  
 —, Untersuchungsmethoden 282  
 Trachyt 107, 122, 125  
 Trappserie 208  
 Tungstenit 169  
  
 Vakuumkamera 283  
 Vegardsche Regel 184  
 Verteilungseffekt 350  
 Vesuvian 449  
  
 Wairakit 403  
 Wechsellagerungen 52  
 —, Kalzit-Chalzedon 219  
 Wolframate, Mischbarkeit 191 ff.  
  
 Wolframit 166 ff.  
 —, Einbau von seltenen Erden 177  
 —, Entmischung 168  
 —, geochemisches Verhalten 168  
 —, Kristallstruktur 174  
 —, Mischungskomponenten 175  
 —, Paragenesen 168  
 —, Spurengehalte 167, 174  
 —, Zusammensetzung 170 ff.  
 Wulfsches Netz 364  
  
 Zählrohrmethode 343  
 Zeolith 389 ff.  
 —, Alkali- und Erdalkaligehalte 394

## Ortsverzeichnis

Afar 208  
Altenau 243  
Alte Ölmühle 313

Barbis 2, 5  
Birkenkopf 445  
Brücken 313

Dannenfels 281  
Dobrilugk 63

Engelntalskopf 243

Faroer Islands 392  
Feigenbaumklippe 445  
Frankelbach 313  
Fritz's Island 392

Gleeser Felder 110, 112  
Gölalan 370  
Grängesberg 351  
Gr. Bramke 443

Hochstein 303  
Höver 77

Hokkaido 436  
Hundsangen 71

Kahberg 446  
Kappeln 313

Laacher See 104  
Lautenthal 244

Malsburg 321  
Mansfeld 63  
Marda-Paß 208

Nidda 392

Ölberg 71  
Okerhalbinsel 443  
Okertal, 5. Fabrik 446  
—, 6. Fabrik 445

Rabenklippe 443  
Rammelsberg 357  
Rehborn 313  
Reyershausen 138  
Romkerhall 443

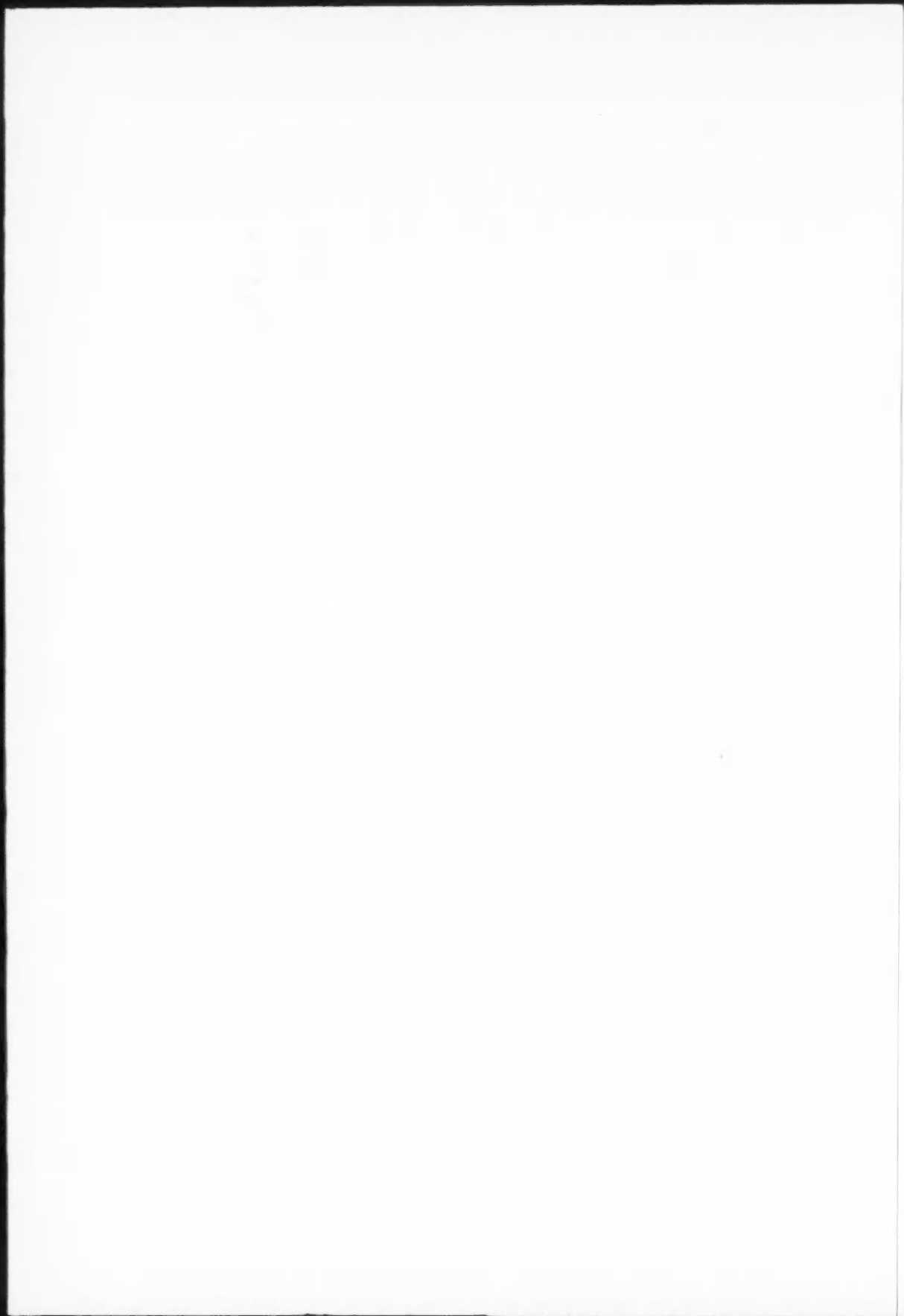
Scharzfeld 2  
Scheckenkopf 443  
Schildautal 244  
Siebertal 243  
Sösekopf 243  
Spannagel 313  
St. Altenau 313  
St. Etienne 63  
Steimkertal 244  
Stiefmutterklippe 445  
Strontian 392

Tellertalskopf 243  
Thelenberg 110, 112

Wadaki 423  
Waldsassen 356  
Wallhausen 313  
Warren Bluff 392  
Wildemann 244  
Wunstorf 77

Übelbachtal 324

Zillertal 422, 423



# BEITRÄGE ZUR MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE

UNTER MITWIRKUNG VON

TOM. F. W. BARTH  
OSLO

W. v. ENGELHARDT  
TÜBINGEN

P. ESKOLA  
HELSINKI

HERAUSGEGEBEN VON

C. W. CORRENS  
GÖTTINGEN

7. BAND

MIT 174 TEXTABBILDUNGEN



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG  
1959/60

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg  
Printed in Germany

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg



## Inhalt des 7. Bandes

### 1. Heft

(Abgeschlossen am 11. Dezember 1959)

	Seite
NORDMEYER, H., Mineralogische Untersuchungen an drei Bodenprofilen: auf Zechstein- letten, Unterem Buntsandstein und Zechsteindolomit. Mit 11 Textabbildungen . . .	1
KHARKWAL, A. D., Über den Mineralbestand des Göttinger Lias. Mit 2 Textabbildungen	45
SAALFELD, H., Röntgenuntersuchungen zum Leverrierit-Problem. Mit 2 Textabbildungen	63

### 2. Heft

(Abgeschlossen am 17. März 1960)

KÖSTER, H. M., Nontronit und Picotit aus dem Basalt des Ölberges bei Hunsangen, Westerwald. Mit 1 Textabbildung . . . . .	71
SCHÖNER, H., Über die Verteilung und Neubildung der nichtkarbonatischen Mineral- komponenten der Oberkreide aus der Umgebung von Hannover. Mit 12 Text- abbildungen . . . . .	76
SCHÜRMANN, H., Petrographische Untersuchung der Gleesite des Laacher Seegebietes. Mit 7 Textabbildungen . . . . .	104

### 3. Heft

(Abgeschlossen am 8. April 1960)

NIEMANN, H., Untersuchungen am Grauen Salzton der Grube „Königshall-Hinden- burg“, Reyershausen bei Göttingen. Mit 7 Textabbildungen . . . . .	137
SCHRÖCKE, H., Isomorphiebeziehungen in der Wolframitgruppe. Mit 18 Textabbil- dungen . . . . .	166

### 4. Heft

(Abgeschlossen am 20. Juni 1960)

MÜLLER, G., Hydrothermale Veränderungen an Sandsteinen am Basalt-Kontakt. Der Kontakt vom Marda-Paß, Provinz Harar, E-Äthiopien. Mit 13 Textabbildungen . .	207
NOLL, W., H. KIRCHER und W. SYBERTZ, Über synthetischen Kobaltchrysotil und seine Beziehungen zu anderen Solenosilikaten. Mit 8 Textabbildungen . . . . .	232
MATTIAT, B., Beitrag zur Petrographie der Oberharzer Kulmgrauwacke. Mit 17 Text- abbildungen . . . . .	242

### 5. Heft

(Abgeschlossen am 10. Oktober 1960)

HEIM, D., Über die Petrographie und Genese der Tonsteine aus dem Rotliegenden des Saar-Nahe-Gebietes. Mit 8 Textabbildungen . . . . .	281
MEHNERT, K. R., Zur Geochemie der Alkalien im tiefen Grundgebirge. Mit 10 Text- abbildungen . . . . .	318
GEHLEN, K. v., Die röntgenographische und optische Gefügeanalyse von Erzen, insbeson- dere mit dem Zählrohr-Texturgoniometer. Mit 34 Textabbildungen . . . . .	340

**6. (Schluß-)Heft**

(Abgeschlossen am 25. November 1960)

	Seite
HOSS, H., and R. ROY, Zeolite Studies III: On Natural Phillipsite, Gismondite, Harmotome, Chabazite, and Gmelinite. With 8 Figures in the Text . . . . .	389
KÖNIG, G., Schmelzgleichgewichte zur Klärung des Augitproblems. Mit 10 Textabbildungen . . . . .	
ZEMANN, A., und J. ZEMANN, Zur Kenntnis des Teineits . . . . .	436
DREIZLER, I., Untersuchungen an Sedimentgesteinen der westlichen Kontaktzone des Okergranites (Harz). Mit 6 Textabbildungen . . . . .	439
Autorenverzeichnis . . . . .	469
Sachverzeichnis . . . . .	470
Ortsverzeichnis . . . . .	473

*Vor kurzem erschien :*

## Flammenphotometrie

Von Dr. rer. nat. R. HERRMANN,

Privatdozent, Lehrbeauftragter für spektroskopische Verfahren in der Chemie, Giessen,

und Dr. C. TH. J. ALKEMADE,

o. Professor für Experimentalphysik am Physikalischen Institut der Universität Utrecht

Zweite, neubearbeitete Auflage. Mit 61 Textabbildungen und 74 Registrierkurven.

VIII, 396 Seiten Gr.-8°. 1960. Ganzleinen DM 88,—

### INHALTSÜBERSICHT

Einleitung · Die Grundlagen · Meß-Methoden und -Apparate: Einrichtungen für die Unterhaltung der Flamme und das Zuführen der Analysesubstanzen. Die Optik und die Elektronik (Flammenphotometer mit Filtern. Flammenspektrophotometrie. Flammenspektrographie) · Zur Ausführung von Analysen · Fehlererkennung und -beseitigung: Blindwertstörungen. Die Emissionsbeeinflussungen durch Lösungspartner. Fehlerdiskussion · Anwendungen · Medizin und Zoologie · Anhang · Verzeichnis von Flammenlinien und -Banden zwischen 200—1000  $m\mu$ , alphabetisch nach dem Symbol der Elemente geordnet · Verzeichnis von Flammenlinien und -Banden zwischen 200—1000  $m\mu$ , diesmal nur nach Wellenlängen geordnet · Verzeichnis von Herstellern von Flammenphotometern · Literatur · Sachverzeichnis · Registrierkurven von Flammenspektren.

### AUS DEN BESPRECHUNGEN DER 1. AUFLAGE

„Die Monographie behandelt in vorbildlich klarer und übersichtlicher Weise die theoretischen Grundlagen und praktischen Probleme der Flammenphotometrie. Die Grenzen und Möglichkeiten der flammenphotometrischen Analyse werden ausführlich besprochen. Was speziell das medizinisch-biologische Anwendungsgebiet anbetrifft, so gehören die Ausführungen des Autors zum Besten, was in dieser Beziehung geschrieben worden ist. Das Buch, dessen Hauptgewicht bei der flammenphotometrischen Praxis liegt, wird von jedem analytisch tätigen Praktiker gerne und mit Nutzen zu Rate gezogen werden.“

*Schweizerische Medizinische Wochenschrift*

**SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG**

Hoss, H., and R. Roy, Zeolite Studies III: On Natural Phillipsite, Gismondite, Harmotome, Chabazite, and Gmelinite. With 8 Figures in the Text . . . . .	389
KÖNIG, G., Schmelzgleichgewichte zur Klärung des Augitproblems. Mit 10 Textabbildungen . . . . .	409
ZEMANN, A., und J. ZEMANN, Zur Kenntnis des Teineits . . . . .	436
DREIZLER, I., Untersuchungen an Sedimentgesteinen der westlichen Kontaktzone des Okergranites (Harz). Mit 6 Textabbildungen . . . . .	439
Autorenverzeichnis . . . . .	469
Sachverzeichnis . . . . .	470
Ortsverzeichnis . . . . .	473

### Hinweise für Autoren

Es wird gebeten, bei der Abfassung der Manuskripte folgendes zu beachten:

1. Ausführung der Arbeiten, die in Deutsch, Englisch oder Französisch abgefaßt sein können, in Maschinenschrift auf einseitig beschriebenen Blättern.
2. Voranstellungen einer kurzen Zusammenfassung des Inhalts *vor* dem Text, bzw. Inhaltsübersicht mit Seitenangabe.
3. Angabe von Ursprungsort und Abschlußdatum.
4. Es ist notwendig, den vollen ausgeschriebenen Vornamen des Verfassers anzugeben.
5. Fußnoten sind laufend durch die ganze Arbeit durchzunummerieren.
6. Literaturangaben, die nur im Text berücksichtigte Arbeiten enthalten dürfen, erfolgen mit vollständigem Titel der Arbeit, Zeitschriftentitel, Band-, Seiten- und Jahreszahl. Bücher müssen mit vollem Titel, Auflage, Ort, Verlag und Jahr zitiert werden. Die Literaturangaben sind am Schluß der Arbeit nach den Autorennamen *alphabetisch* anzuordnen.
7. Zeichen für Maßeinheiten, Konstanten, Formelzeichen, Abkürzungen usw. sind in Übereinstimmung mit dem Gmelinschen Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., zu bringen.
8. Die Beschriftung der Abbildungsvorlagen wird lediglich mit Bleistift erbeten; erläutern-der Text dazu ist gesondert beizufügen. Angabe einer kurzen, klaren *Unterschrift* für jede Abbildung erbeten.
9. Besondere Hervorhebungen im laufenden Text erfolgen durch *Kursivsatz* und sind im Manuskript durch *Unterstreichen* der betreffenden Wörter zu bezeichnen.
10. Für Kleindruck vorgesehene Stellen sind am Rande des Manuskriptes durch einen vertikalen Strich unter Beifügung des kleinen Buchstabens p zu kennzeichnen.
11. Autoren-Namen werden in Kapitälchen (MEIER) gesetzt und sind im Manuskript mit Großbuchstaben zu schreiben.

